

VARIAÇÕES DA ENERGIA DE SUPERFÍCIE DE VIDROS BIOATIVOS CONTENDO COBRE DURANTE O PROCESSO DE TRANSFORMAÇÃO SUPERFICIAL EM SBF.

C. M. F. Duarte¹, S.C. Santos¹, E. A. dos Santos¹

¹Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão (SE),
Brasil

E-mail: camilamirandaduarte@gmail.com

Resumo. O presente trabalho estuda a variação da tensão superficial de um vidro bioativo de composição 58% SiO₂-38% CaO-4% P₂O₅ (% em peso) alterada pela adição de CuO (1 e 3% em peso), e pelas transformações superficiais após ensaio de bioatividade. As amostras foram sintetizadas via sol-gel e submetidas ao teste de bioatividade usando-se solução simuladora de plasma sanguíneo (SBF). A componente dispersiva γ^D_s e polar γ^P_s da tensão superficial do vidro bioativo foram medidas pelo método de Washburn antes e após o ensaio de bioatividade. Os resultados demonstraram que a adição de CuO aumentou o caráter hidrofóbico das amostras com elevação da componente dispersiva γ^D_s da tensão superficial, ainda que o caráter polar tenha se sobreposto a este, confirmando sua hidrofília. Em contrapartida, a tensão polar da amostra 0%CuO aumentou consideravelmente após o teste com SBF. A bioatividade dos vidros bioativos foi provada mediante precipitação de uma camada de apatita na superfície após 7 dias de imersão em SBF via difração de raios X. Essa apatita foi formada para todas as condições e parecem similares em estrutura e composição, avaliada por fluorescência de raio X, concluindo-se que as diferenças de tensão não tiveram influência na transformação após a bioatividade.

Palavras chave: Tensão superficial, Vidro bioativo, Washburn, Bioatividade, Cobre.

1. INTRODUÇÃO

Uma das principais propriedades de um biomaterial é sua biocompatibilidade. Isso porque é essa propriedade que determina o grau de compatibilidade entre órgãos e tecidos do corpo e o material implantado. Os biomateriais têm se tornado cada vez mais complexos em termos estruturais de modo a apresentar alta biocompatibilidade e eficiência em aplicações específicas no corpo (Gilbert Triplett e Budinskaya, 2017). Todas as interações do biomaterial com o corpo, via proteínas e células, se dão imediatamente na sua superfície, e é essa interação que define, em último grau, a biocompatibilidade de um material. Isso torna o estudo das propriedades de superfície (tensão superficial, rugosidade, cargas) uma forma eficaz de se compreender os mecanismos envolvidos no desenvolvimento de biocompatibilidade dos materiais (Chibowski, Hołysz e Szcześ, 2017; Hallab *et al.*, 2001; Nakamura *et al.*, 2016).

Diversos métodos são usados para se medir a tensão superficial de materiais, com destaque o método da gota, o qual se fundamenta na medição do ângulo de contato entre o menisco formado por uma gota de líquido e a superfície de um material (Ponsonnet *et al.*, 2003; Wege *et al.*, 2002). Como esse ângulo é dependente da tensão do líquido usado e da tensão superficial do material, é possível o cálculo exato da energia de superfície do material usando-se líquidos de diferentes tensões. Outro método menos usado, mais bastante útil na área de materiais, é o método de Washburn (Chibowski e Hołysz, 1997; Galet, Patry e Dodds, 2010; Ji e Shi, 2015; Kirdponpattara, Phisalaphong e Newby, 2013), o qual se baseia nas forças de ascensão de um líquido num meio poroso compactado num capilar, cuja velocidade de ascensão do líquido no capilar é dependente também da relação entre as tensões superficiais dos líquidos envolvidos nas análises e a tensão da superfície. As velocidades podem ser diretamente aplicadas na equação de Washburn (Ji e Shi, 2015; Kirdponpattara, Phisalaphong e Newby, 2013), o que permite encontrar os valores dos ângulos de contato dos líquidos sobre o material.

Dentre todos os biomateriais cerâmicos, os vidros bioativos são os materiais de maior bioatividade, e seu desenvolvimento tem permitido grandes avanços na produção de implantes e enxertos voltados à regeneração do tecido ósseo (Krishnan e Lakshmi, 2013; Lopes *et al.*, 2017; Zheng e Boccaccini, 2017). Quando em contato com fluidos biológicos, a superfície dos vidros bioativos reage com íons presentes no meio, gerando uma camada de apatita, similar àquela encontrada na fase mineral óssea (Hoppe, Güldal e Boccaccini, 2011; Jones, 2015; Santos, Barreto e Santos, dos, 2016). Essa camada de apatita é responsável pela alta compatibilidade associada aos biovidros, sendo esta, completamente dependente da composição do vidro bioativo. A alteração da composição desses materiais leva a mudanças na dissolução/precipitação da apatita e, conseqüentemente, também as energias superficiais.

Na literatura existem vários trabalhos que determinam a tensão superficial de biomateriais, especialmente de fosfatos de cálcio e ligas metálicas biocompatíveis, tentando prever comportamentos de adsorção de proteínas, células, formação de placa bacteriana e até mesmo de camada de apatita (Combes e Rey, 2002; Cruz *et al.*, 2016; Nakamura *et al.*, 2016). No entanto, não existe (até onde é do nosso conhecimento) tentativas objetivas de se correlacionar a tensão superficial de vidros bioativos e o grau de transformação de superfície a que eles são acometidos. Portanto, o objetivo desse trabalho foi correlacionar as transformações nas superfícies de vidros bioativos do tipo 58S (58% SiO₂; 38% CaO; 4% P₂O₅, % em mol) e sua tensão superficial. Como forma de se promover intencionalmente diferenças significativas de tensão superficial entre os vidros estudados, o óxido de cobre (CuO) foi o óxido escolhido para se substituir o óxido de cálcio (CaO) na composição original do vidro 58S. Estudos vêm apontando que, adições de CuO a rede vítrea dos vidros bioativos, estimula fatores de crescimento de células endoteliais e possui propriedades antimicrobiana, a qual está diretamente ligada à sua capacidade de evitar a adesão de bactérias e fungos, em parte, pela alteração de hidrofobicidade do material (Stähli *et al.*, 2015; Zheng *et al.*, 2017).

2. METODOLOGIA

2.1 Síntese do vidro bioativo

Um vidro do tipo 58S foi sintetizado com base na metodologia de Liu e Miao (Liu e Miao, 2004). Sua composição original foi modificada pela adição de CuO em substituição parcial ao CaO: 58%SiO₂ - 4%P₂O₅ - (38-x)%CaO - x%CuO (0 ≤ x ≤ 3, % em peso).

Primeiramente, 48,7 mL de ácido nítrico (HNO₃) 0,1 mol L⁻¹ foi adicionado à 22,7 mL de TEOS (tetraetilortossilicato, Si(OC₂H₅)₄) e deixados em agitação por 1 h a temperatura ambiente, para hidrolisá-lo. Após esse período foi adicionado 4,5 mL de TEP (trietilfosfato, OP(OC₂H₅)₃), ainda sob agitação, por mais 45 min. Em seguida, 14,31 g de nitrato de cálcio tetrahidratado (Ca(NO₃)₂.4H₂O) por mais 1 h. Para os vidros contendo CuO, nas composições 1 e 3%, após a adição de todos os reagentes, com as concentrações de nitrato de cálcio proporcionalmente reduzidas, foi adicionado 0,41 g e 1,23 g, respectivamente, de nitrato de cobre (Cu(NO₃)₂) e deixado também sob agitação por 1 h em temperatura ambiente. Por fim, as soluções foram dispostas em placas de Petri e armazenadas, por 10 dias, em temperatura ambiente para que ocorresse o processo de gelificação. Logo após a gelificação, foram levadas para estufa a 60°C por 72 h e, em seguida, por mais 48 h a 120°C. Ao fim do processo, as amostras foram moídas e classificadas em peneira (Mesh 80) sendo, então, calcinadas por 1 h a 700°C (sob uma taxa de aquecimento de 5°C/min), passando pelo patamar de 300°C durante 1 h.

As amostras foram nomeadas de acordo com o percentual de CuO contido, como segue: BV 0% CuO, BV 1% CuO, BV 3% CuO.

2.2 Caracterização do vidro bioativo

Fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF). A composição elementar das amostras foi determinada por fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (*wavelength-dispersive X-ray fluorescence*, WDXRF). As análises foram realizadas em atmosfera de He com as amostras em pó calcinadas em 700°C, num espectrofotômetro BRUKER S8 TINGER 4kW.

Difração de raios X (DRX). Para confirmar a obtenção de um material sem organização de longo alcance após tratamento térmico em 700°C, as amostras foram analisadas por difração de raios X (DRX). Os difratogramas foram obtidos a partir dos difratômetros BRUKER D8 Advance – para as amostras antes da imersão – e o SHIMADZU LABX XRD-6000 – para as amostras após a imersão – usando uma fonte de CuK α ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) produzido a 40 kV e 40 mA, em um ângulo de difração 2θ na faixa entre 10° a 60°, com uma velocidade de varredura 2°/min.

Análises térmicas. O comportamento térmico do vidro bioativo foi estudado por meio de análise termogravimétrica e análise térmica diferencial (TGA/DTA) em um equipamento STA 449 F3 Jupiter, em busca da temperatura de transição vítrea, de forma que fossem determinados os parâmetros ideais de calcinação. As análises foram feitas com aproximadamente 60 mg da amostra obtida logo após a secagem completa do gel, em atmosfera de N₂, com fluxo de 50 mL min⁻¹. As amostras foram aquecidas em cadinhos de platina a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, a partir da temperatura ambiente até 1100°C.

Porosidade e área de superfície. As análises de porosimetria gasosa foram realizadas através da adsorção de N₂ a 77 K em um equipamento da Quantachrome modelo NOVA-2000. Antes de cada análise cerca de 0,5 g de amostra, previamente calcinada, foi pré-tratada a 150°C sob vácuo por 2 hs. Esse tratamento visa remover a umidade da superfície do sólido. As isotermas de adsorção de N₂ foram obtidas na faixa de P/P₀ variando de 0,05 a 0,99. A área superficial foi obtida através do método Brunauer–Emmett–Teller (BET) e o volume de poros pelo método Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

Bioatividade. O estudo da bioatividade se deu por imersão das amostras em solução que simula o fluido corpóreo (SBF - *Simulated Body Fluid*), numa razão de 10 mg de pó/mL de SBF, durante um período de 7 dias a 37°C. Após o período, as soluções foram filtradas a vácuo, e os pós de vidro bioativo retidos no filtro foram secos à 120°C por 24 h e armazenados para ensaio de capilaridade e caracterizados em WDXRF e DRX.

Ensaio de ascensão capilar de Washburn. Para medição da tensão superficial foi utilizado o método de ascensão capilar baseado na equação de Washburn (Chibowski, Hołysz e Szcześ, 2017), analisando-se a velocidade de penetração de líquidos de tensões conhecidas em função do tempo num capilar preenchido com o vidro a ser analisado na forma de pó. A ascensão foi indiretamente medida pela variação de massa no capilar a medida em que a ascensão ocorria com o auxílio de uma balança analítica (Marte Ay-220).

Os ensaios foram realizados utilizando-se líquidos com tensão total, polar e dispersiva conhecidas (tabela 1): água deionizada, etanol e *n*-hexano. O ensaio foi realizado de forma idêntica para as amostras antes e após a bioatividade.

Tabela 1: Propriedades dos líquidos de ascensão utilizados.

Líquidos	Densidade (g/mL)	Viscosidade (cP)	Tensão superficial (mJ/m ²)		
			γ_L	γ_L^D	γ_L^P
Água	0,997	1,002	72,8	21,8	51,0
Etanol	0,789	1,144	21,4	18,8	2,6
n-Hexano	0,659	0,326	18,4	18,4	-

Os cálculos dos ângulos de contato dos líquidos nos pós foram realizados usando-se a equação de Washburn baseada na variação da altura da ascensão (Aasim *et al.*, 2013; Ji e Shi, 2015); isso foi possível aplicando-se a proporcionalidade entre os coeficientes angulares obtidos nos gráficos $M^2 \times t$ (quadrado da massa *versus* tempo) e $h^2 \times t$ (quadrado da altura *versus* tempo) conforme equação 1:

$$\frac{h^2}{t} = \frac{2r \times \gamma_L}{\eta} \times \cos(\theta) \quad (\text{Equação 1})$$

As tensões superficiais polares e dispersivas das amostras em suas composições específicas, foram calculadas utilizando a equação de Owens-Wendt abaixo (eq. 2) (Benzarti, Perruchot e Chehimi, 2006):

$$(1 + \cos(\theta))\gamma_L = 2 \left[(\gamma_S^D \gamma_L^D)^{\frac{1}{2}} + (\gamma_S^P \gamma_L^P)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (\text{Equação 2})$$

Os cálculos foram realizados igualmente para todas as amostras antes e depois da bioatividade.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Estrutura e propriedade dos vidros

3.1.1. Composição.

Por meio das análises de WDXRF foi possível definir a composição original do vidro bioativo obtido (Tabela 2). A quantidade dos óxidos identificados foi normalizada pela quantidade total de óxidos identificados na análise (% peso). Para todas as amostras, os valores experimentais antes da bioatividade, estão muito próximos aos valores calculados, mostrando assim consistência no processo de obtenção das amostras de rede vítrea de sílica. Também é possível notar a influência do CuO como substituinte do CaO atuando como modificador dessa rede.

Tabela 2: Composição teórica (em negrito) e medida via WDXRF dos óxidos constituintes nos vidros sintetizados.

Amostras	SiO₂ (% peso)	P₂O₅ (% peso)	CaO (% peso)	CuO (% peso)
BV 0% CuO	58	33	9	-
	55,64	33,54	10,97	-
BV 1% CuO	58	31,6	9	1,3
	56,28	31,59	10,74	1,38
BV 1% CuO	58	29,5	9	3,5
	54,92	29,25	10,07	4,11

3.1.2. Estrutura.

A estrutura amorfa das amostras foi confirmada a partir dos resultados das análises térmicas e de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda, cujo os resultados estão demonstrados na Fig. 1. Nas curvas de DTA é possível notar a presença de quatro eventos de perda de massa considerável, referentes a saída de água, nitratos e carbonatos presentes na estrutura, advindos dos reagentes precursores. No entanto, a partir de 700°C não há mais perdas de massa relevantes, dessa forma, as variações observadas na curva são resultadas de mudanças

estruturais da rede (transição vítrea, cristalização ou transformação de fase). As temperaturas de transição vítrea (T_g) para cada composição foi observada a partir de uma leve mudança da linha de base das curvas DTA entre 650 e 700°C. O teor de CuO parece não influenciar a T_g dos vidros bioativos.

A estrutura dos vidros bioativos calcinados à 700°C foi analisada por meio de DRX, trazendo uma perceptível fase amorfa, caracterizada por um halo entre 20° e 30° (Fig. 1b), bem como, pequenos picos alargados de baixa intensidade que correspondem a fases de hidroxiapatita nanocristalina (JCPDS 01-1008) ou de baixo ordenamento. Nas amostras contendo CuO foi possível observar pequenos picos sobre os halos em entre 25° e 30° que são associados à formação de fosfato de cobre hidratado (JCPDS 01-0054).

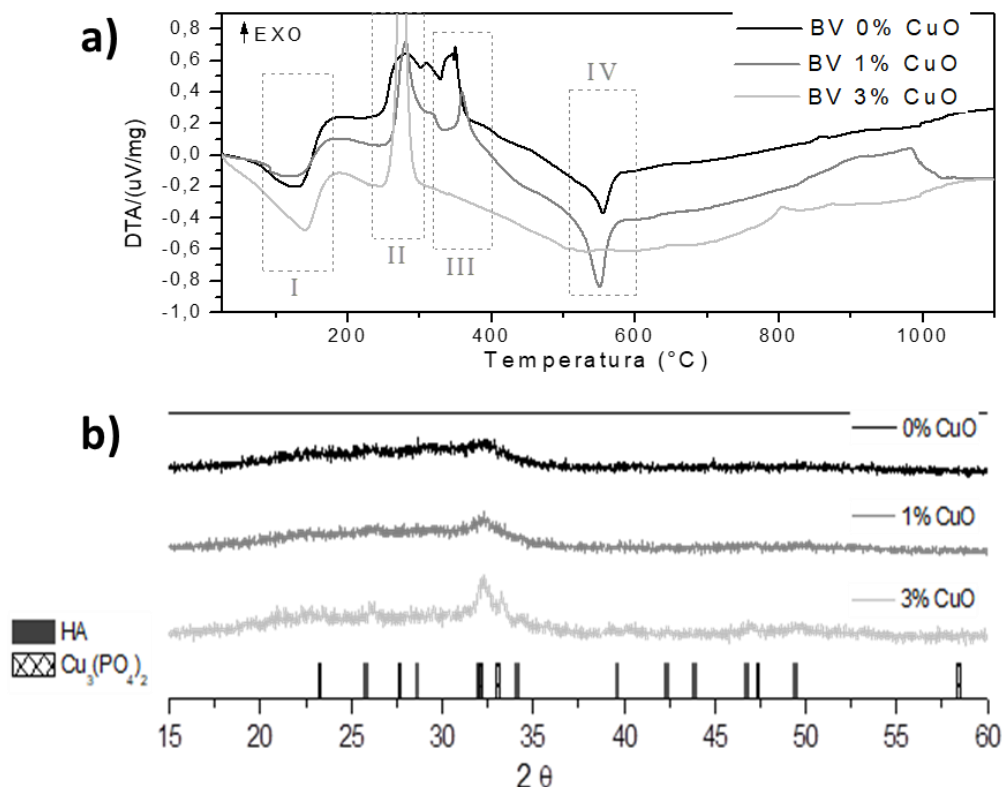


Figura 1: a) Curvas de DTA dos vidros sintetizados destacando as principais regiões de perda de massa. b) Difrações de raios X obtidas dos vidros sintetizados com indicação dos padrões cristalinos encontrados nas amostras.

Através da análise no BET foi possível obter a área de superfície do pó obtido, bem como sua porosidade. Os dados obtidos estão listados na tabela 3. Os valores de área superficial e volume de poros obtidos para todas as composições podem ser observados na tabela 3. O aumento do teor de CuO em 1% parece não ter influenciado a área superficial ($87,30 \pm 4,66$) e volume de poros (0,164) quando comparado com a composição sem CuO ($92,46 \pm 4,68$; 0,170). No entanto, um maior aumento do teor de CuO (3%) aumentou substancialmente o valor da área superficial ($139,36 \pm 9,51$) e volume de poros (0,198).

3.1.3. Energia de superfície.

A partir dos ensaios de capilaridade por variação de massa, foram plotados gráficos de massa² por tempo, onde os coeficientes angulares das curvas foram utilizados para calcular os valores de tensão superficial polar e dispersiva das amostras. Os dados obtidos estão demonstrados na Fig. 2.

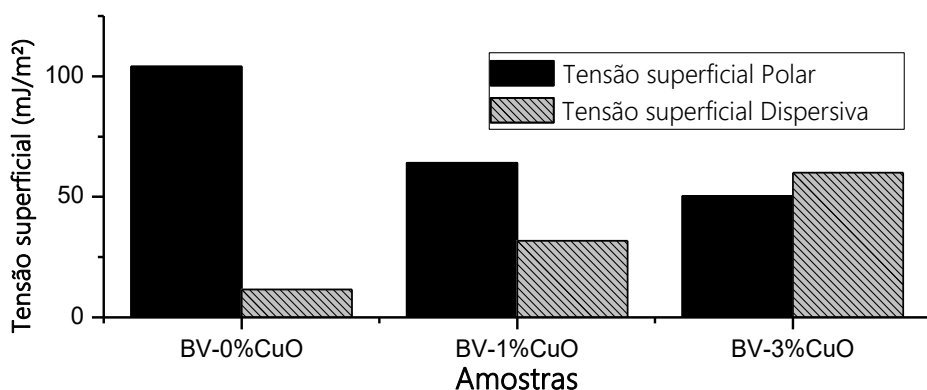


Figura 2: Variação da tensão superficial polar e dispersiva das amostras antes da imersão em SBF.

Ao observar as variações das tensões superficiais nos vidros antes da imersão, pode-se inferir que a presença do cobre na rede vítrea reduziu as tensões polares, e aumentou as dispersivas, das amostras de forma proporcional ao aumento da sua concentração, deixando as amostras mais hidrofóbicas. Esse aumento de hidrofobicidade causado pela presença de Cu também foi verificado num trabalho recente que estuda o efeito do Cu em óxidos de zircônio contendo cálcio (Koohkan *et al.*, 2018).

3.2. Comportamento após imersão em SBF

3.2.1. Composição

Após o ensaio de bioatividade, ocorre a dissolução da rede vítrea e, portanto, os íons SiO_4^{4-} são liberados para o SBF, apresentando valores menores para as amostras de pó analisadas, como mostra o Fig. 3.

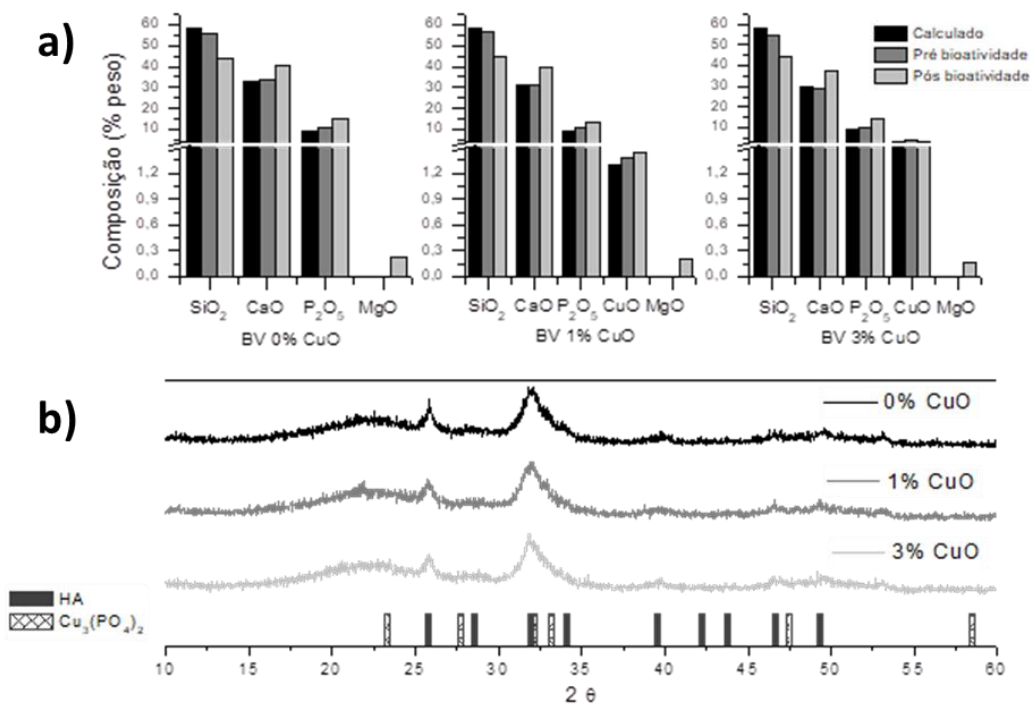


Figura 3: a) Gráfico comparativo das concentrações dos óxidos antes (pré bioatividade) e depois (pós bioatividade) da imersão em SBF e o valor teórico (calculado). b) Difrações de raios X obtidas dos vidros sintetizados com indicação dos padrões cristalinos encontrados nas amostras.

A presença dos íons Ca^{2+} e PO_4^{3-} irão induzir a precipitação de uma camada de fosfato de cálcio ($\text{CaO-P}_2\text{O}_5$) na superfície do vidro bioativo. Assim, os valores de CaO e P_2O_5 são esperados a aumentar na superfície do vidro bioativo, como é possível ver no Fig. 1. Além disso, o SBF contém outros íons, tal como o Mg^{2+} , que pode precipitar juntamente com Ca^{2+} e PO_4^{3-} , passando a fazer parte da camada de fosfato de cálcio precipitada. A presença de MgO após bioatividade nos vidros bioativos analisados comprova a deposição desse elemento na camada precipitada e parece não ser influenciada pelo teor de CuO presente nas amostras.

Na análise de DRX das amostras após a imersão em SBF (Fig. 3), como esperado, é evidente os picos referentes a cristalização de HA próximo a 25° e 32° . Embora não seja possível quantificar a fase de HA formada sem um refinamento Rietveld, estima-se que as variações de cobre nas amostras não trouxeram grandes influências na cristalização da HA em superfície no tempo de imersão de 7 dias, cuja as amostras analisadas foram submetidas.

3.2.2. Energia de superfície

Os valores de tensão superficial das amostras pós bioatividade foram calculados do mesmo modo que para as amostras pré bioatividade, Os resultados podem ser visualizados na Fig. 4 abaixo.

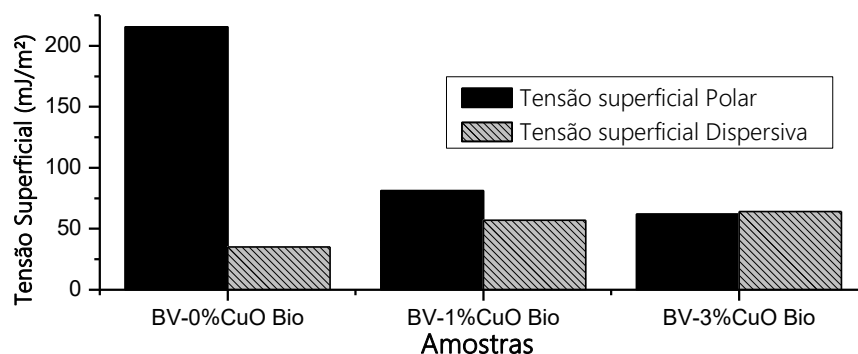


Figura 4: Gráficos com os valores da tensão superficial polar e dispersiva das amostras após bioatividade.

Comparando os resultados das tensões superficiais calculadas antes e depois da imersão em SBF, é notório que a presença do cobre na composição reduz as tensões polares, ao passo que aumenta as dispersivas. Essa variação é proporcional as concentrações do óxido de cobre utilizado. Um trabalho recente que trata sobre o efeito do Cu e outros óxidos aponta esse aumento da hidrofobia na presença desse elemento (Koohkan *et al.*, 2018).

Na amostra sem CuO , após a bioatividade, tem sua tensão polar quase que duplicada quando comparada aos valores antes da bioatividade. Isso pode ser explicado pela presença de grupos OH^- na superfície do material, oriundos da quebra da rede vítrea. As hidroxilas conferem a característica polar da superfície o que estimula, também, a cristalização da HA na superfície do material (Lopes *et al.*, 1999; Oliveira, Malafaya e Reis, 2003). Embora esse aumento na tensão polar, mantendo-a em maior valor que as respectivas dispersivas, também seja visualizada nas demais amostras, os resultados deixam claro que a presença do cobre aumenta a hidrofobicidade desses materiais, tanto antes da imersão em SBF quanto depois.

Apesar da diferença dos valores de tensão superficial entre as amostras, os resultados de FRX e DRX não apontam qualquer influência dessas variações na natureza da apatita formada. No entanto, maiores estudos precisam ser realizados em tempos de bioatividade menores, para melhor compreensão dos parâmetros cinéticos e estruturais da resposta bioativa desses materiais.

4. CONCLUSÃO

A partir dos dados obtidos, no presente projeto, foi possível definir através do método de Washburn os valores de tensão superficial dos vidros bioativos 58S9 puro e com adições de 1 e 3% de CuO, os quais demonstraram um caráter cada vez mais hidrofóbico para as amostras com CuO. Também foi confirmada a bioatividade dos vidros com a cristalização do mineral hidroxiapatita na superfície de todas as composições do material, o que reforça a sua bioatividade. Essa apatita foi formada para todas as condições e parecem similares em termos de composição e estrutura, concluindo-se que as diferenças de tensão não tiveram influência nessa transformação após 7 dias de imersão em meio de cultivo. No entanto, outros estudos que avaliem a evolução dessas camadas não apenas em 7 dias, mas em períodos mais curtos de tempo poderão indicar efeitos efetivos da tensão superficial na bioatividade, revelando se essas diferenças de tensão afetam a cinética de formação da apatita, mesmo se a longo prazo a camada formada seja similar.

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos as instituições brasileiras de financiamento e apoio a pesquisa FAPITEC/SE, CAPES e CNPq. Bem como a Universidade Federal de Sergipe e ao Departamento de Ciência e Engenharia de materiais pela estrutura disponibilizada para realização dos ensaios.

REFERÊNCIAS

- AASIM, M.; BIBI, N. S.; VENNAPUSA, R. R.; FERNANDEZ-LAHOORE, M. Utilization of surface energetics approach to Understand protein interaction to ceramic hydroxyapatite. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 88, n. 8, p. 1421–1428, 2013.
- BENZARTI, K.; PERRUCHOT, C.; CHEHIMI, M. M. Surface energetics of cementitious materials and their wettability by an epoxy adhesive. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 286, n. 1–3, p. 78–91, 2006.
- CHIBOWSKI, E.; HOŁYSZ, L. On the use of washburn's equation for contact angle determination. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 11, n. 10, p. 1289–1301, 1997.
- CHIBOWSKI, E.; HOŁYSZ, L.; SZCZES, A. Application of thin-layer wicking method for surface free energy determination. **Surface Innovations**, v. 5, n. 1, p. 9–20, 2017.
- COMBES, C.; REY, C. Adsorption of proteins and calcium phosphate materials bioactivity. **Biomaterials**, v. 23, n. 13, p. 2817–2823, 2002.
- CRUZ, M. A. E.; RUIZ, G. C. M.; FARIA, A. N.; ZANCANELA, D. C.; PEREIRA, L. S.; CIANCAGLINI, P.; RAMOS, A. P. Calcium carbonate hybrid coating promotes the formation of biomimetic hydroxyapatite on titanium surfaces. **Applied Surface Science**, v. 370, n. 2016, p. 459–468, 2016.
- GALET, L.; PATRY, S.; DODDS, J. Determination of the wettability of powders by the Washburn capillary rise method with bed preparation by a centrifugal packing technique. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 346, n. 2, p. 470–475, 2010.
- GILBERT TRIPLETT, R.; BUDINSKAYA, O. **New Frontiers in Biomaterials Oral and Maxillofacial Surgery Clinics of North America**, 2017.
- HALLAB, N. J.; BUNDY, K. J.; O'CONNOR, K.; MOSES, R. L.; JACOBS, J. J. Evaluation of Metallic and Polymeric Biomaterial Surface Energy and Surface Roughness Characteristics for Directed Cell Adhesion. **Tissue Engineering**, v. 7, n. 1, p. 55–71, 2001.
- HOPPE, A.; GÜLDAL, N. S.; BOCCACCINI, A. R. A review of the biological response to ionic dissolution products from bioactive glasses and glass-ceramics. **Biomaterials**, v. 32, n. 11, p. 2757–2774, 2011.
- JI, L.; SHI, B. A novel method for determining surface free energy of powders using Washburn's equation without calculating capillary factor and contact angle. **Powder Technology**, v. 271, p. 88–92, 2015.
- JONES, J. R. Reprint of: Review of bioactive glass: From Hench to hybrids. **Acta Biomaterialia**, v. 23, n. S, p. S53–S82, 2015.
- KIRDPONPATTARA, S.; PHISALAPHONG, M.; NEWBY, B. MIN Z. Applicability of Washburn capillary rise for determining contact angles of powders/porous materials. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 397, p. 169–176, 2013.
- KOCHKAN, R.; HOOSHMAND, T.; TAHRIRI, M.; MOHEBBI-KALHORI, D. Synthesis, characterization and in vitro bioactivity of mesoporous copper silicate bioactive glasses. **Ceramics International**, v. 44, n. 2, p. 2390–2399, 2018.
- KRISHNAN, V.; LAKSHMI, T. Bioglass: A novel biocompatible innovation. **Journal of Advanced Pharmaceutical Technology & Research**, v. 4, n. 2, p. 78, 2013.
- LIU, J.; MIAO, X. Sol-gel derived bioglass as a coating material for porous alumina scaffolds. **Ceramics**

International, v. 30, n. 7, p. 1781–1785, 2004.

LOPES, J. H.; FONSECA, E. M. B.; MAZALI, I. O.; MAGALHÃES, A.; LANDERS, R.; BERTRAN, C. A. Facile and innovative method for bioglass surface modification: Optimization studies. **Materials Science and Engineering C**, v. 72, p. 86–97, 2017.

LOPES, M. A.; MONTEIRO, F. J.; SANTOS, J. D.; SERRO, A. P.; SARAMAGO, B. Hydrophobicity, surface tension, and zeta potential measurements of glass-reinforced hydroxyapatite composites. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 45, n. 4, p. 370–375, 1999.

NAKAMURA, M.; HORI, N.; ANDO, H.; NAMBA, S.; TOYAMA, T.; NISHIMIYA, N.; YAMASHITA, K. Surface free energy predominates in cell adhesion to hydroxyapatite through wettability. **Materials Science and Engineering C**, v. 62, p. 283–292, 2016.

OLIVEIRA, A. L.; MALAFAYA, P. B.; REIS, R. L. Sodium silicate gel as a precursor for the in vitro nucleation and growth of a bone-like apatite coating in compact and porous polymeric structures. **Biomaterials**, v. 24, n. 15, p. 2575–2584, 2003.

PONSONNET, L.; REYBIER, K.; JAFFREZIC, N.; COMTE, V.; LAGNEAU, C.; LISSAC, M.; MARTELET, C. Relationship between surface properties (roughness, wettability) of titanium and titanium alloys and cell behaviour. **Materials Science and Engineering C**, v. 23, n. 4, p. 551–560, 2003.

SANTOS, S. C.; BARRETO, L. S.; SANTOS, E. A. DOS. Nanocrystalline apatite formation on bioactive glass in a sol–gel synthesis. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 439, p. 30–37, 2016.

STÄHLI, C.; JAMES-BHASIN, M.; HOPPE, A.; BOCCACCINI, A. R.; NAZHAT, S. N. Effect of ion release from Cu-doped 45S5 Bioglass® on 3D endothelial cell morphogenesis. **Acta Biomaterialia**, v. 19, p. 15–22, 2015.

WEGE, H. A.; HOLGADO-TERRIZA, J. A.; ROSALES-LEAL, J. I.; OSORIO, R.; TOLEDANO, M.; CABRERIZO-VÍLCHEZ, M. Á. Contact angle hysteresis on dentin surfaces measured with ADSA on drops and bubbles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 206, n. 1–3, p. 469–483, 2002.

ZHENG, K.; BOCCACCINI, A. R. Sol-gel processing of bioactive glass nanoparticles: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 249, p. 363–373, 2017.

ZHENG, K.; DAI, X.; LU, M.; HÜSER, N.; TACCARDI, N.; BOCCACCINI, A. R. Synthesis of copper-containing bioactive glass nanoparticles using a modified Stöber method for biomedical applications. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 150, p. 159–167, 2017.

SURFACE ENERGY VARIATIONS OF COPPER CONTAINING-BIOACTIVE GLASS DURING THE SURFACE TRANSFORMATION PROCESS IN SBF.

C. M. F. Duarte¹, S.C. Santos¹, E. A. dos Santos¹

¹Department of Materials Science and Engineering, Federal University of Sergipe, São Cristóvão (SE), Brazil

E-mail: camilamirandaduarte@gmail.com

Abstract. *The present work studies the variation of the surface tension of a bioactive glass of 58% SiO₂-38% CaO-4% P₂O₅ (wt%) composition altered by the addition of CuO (1 and 3 wt%), and by surface transformations after bioactivity test. The samples were synthesized via sol-gel and subjected to bioactivity test using simulated body fluid solution (SBF). The dispersive component γ^D_s and polar γ^P_s of the bioactive glass surface tension were measured by the Washburn method before and after the bioactivity test. The results showed that the addition of CuO increased the hydrophobic character of the samples with elevation of the surface tension dispersive component γ^D_s , even though the polar character overlapped it, confirming its hydrophilia. In contrast, the polar component of the 0% CuO sample increased considerably after the SBF test. Bioactivity of bioactive glasses was proved by precipitation of an apatite layer on the surface after 7 days of SBF immersion via X-ray diffraction. This apatite was formed for all conditions and appear similar in structure and composition as assessed by light fluorescence. X, concluding that the differences in tension had no influence on transformation after bioactivity.*

Keywords: *Surface tension, bioactive glass, Washburn, bioactivity, copper.*