

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: FÍSICA

IOLANDA CRISTINA JUSTUS DECHANDT

BIOATIVIDADE DE VIDROS NO SISTEMA $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot$
 P_2O_5

PONTA GROSSA

2015

IOLANDA CRISTINA JUSTUS DECHANDT

BIOATIVIDADE DE VIDROS NO SISTEMA $2\text{Na}_2\text{O}.1\text{CaO}.3\text{SiO}_2\text{-}$
 P_2O_5

Dissertação submetida ao programa de Pós-Graduação em Ciências – Área de Concentração: Física – da Universidade Estadual de Ponta Grossa como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Carlos Serbena.

PONTA GROSSA
2015

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

D293 Dechandt, Iolanda Cristina Justus
Biotividade de vidros no sistema $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ /
Iolanda Cristina Justus Dechandt. Ponta Grossa, 2015.
109 f.

Dissertação (Mestrado em Ciências: área de concentração
Física), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Carlos Serbena.

1. Vidros bioativos. 2. Hidroxicarbonato de apatia. 3.
Vitrocerâmicas. I. Serbena, Francisco Carlos. II. Universidade
Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em Ciências. IV. T.

CDD: 530

TERMO DE APROVAÇÃO

IOLANDA JUSTUS DECHANDT

“BIOATIVIDADE DE VIDROS NO SISTEMA $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ ”

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Ciências - Física da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.



Prof. Dr. Francisco Carlos Serbena
Departamento de Física - UEPG/PR



Prof. Dr. Gelson Biscaia de Souza
Departamento de Física - UEPG/PR



Prof. Dr. Oscar Peitl Filho
Departamento de Engenharia de Materiais - UFSCar

Ponta Grossa, 06 de março de 2015.

Dedico este trabalho:

À Deus,

À minha mãe Sirlei, e a minha tia Mirian que nunca mediram esforços para me verem feliz.

Ao meu noivo Luis Valério pela sua infinita boa vontade em me apoiar em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

À Deus por ter me dado primeiramente vida e me dar força nos momentos em que mais precisei.

À minha família, em especial minha mãe e tia por sempre terem acreditado em mim e me dado apoio incondicionalmente em todos os momentos da minha vida!!

Ao meu noivo Luis Valério por todo amor, dedicação, e conhecimentos compartilhados ao longo desta caminhada e participação em todos os momentos.

Ao prof, Dr. Francisco Carlos Serbena por ter acreditado no meu potencial, pela sua orientação e dedicação ao longo deste trabalho.

Ao prof. Dr. Gelson Biscaia de Souza por todo auxílio prestado durante a realização deste trabalho.

Ao prof. Dr. Edgar Dutra Zanotto e ao LAMAV pelo suporte oferecido para a realização deste trabalho.

Ao C-Labmu pela realização de medidas e utilização dos equipamentos.

À aluna Gabriela de Oliveira Dogado por toda ajuda.

À prof. Dra. Neide Kuromoto por ter auxiliado no preparado da solução SBF.

À todos os colegas do laboratório de propriedades mecânicas e do grupo FASCA pela ajuda e bons momentos de descontração.

À CAPES, CNPQ, e Fundação Araucária pelo auxílio financeiro.

(...)

Mas ainda temos chance

O sol nasce para todos

Só não sabe quem não quer

(Legião Urbana)

RESUMO

Os avanços na medicina vêm levando a um aumento na expectativa de vida da população mundial, por outro lado o desgaste de certas propriedades de tecidos e órgãos que compõe o corpo humano continua acompanhando o processo de envelhecimento. Frente a esse desafio os biomateriais são desenvolvidos com novas tecnologias para substituir ossos. Nesta pesquisa investigamos a bioatividade dos vidros no sistema $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ com 0, 3 e 6% em peso de P_2O_5 . A bioatividade foi investigada pela imersão das amostras em solução de fluido corpóreo simulado. Realizados tratamentos térmicos a fim de verificar a bioatividade em vitrocerâmicas. Por meio da calorimetria exploratória diferencial determinamos os valores de temperatura de transição vítrea dos vidros. Através das análises de Infravermelho por transformada de Fourier pudemos verificar a bioatividade dos vidros. Análises de indentação instrumentada determinaram a dureza e o módulo de elasticidade dos vidros. A difração de raios X nos forneceu as fases cristalinas presentes nas amostras vitrocerâmicas. Foi verificado a formação de uma camada de hidroxicarbonato de apatita após 21 dias nas amostras de vidro $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ com 0, 3 e 6% em peso de P_2O_5 . A melhor condição para o crescimento da camada de hidroxicarbonato de apatita nos vitrocerâmicos foi $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + 3\% \text{P}_2\text{O}_5$ que recebeu tratamento térmico por 15 horas a 560°C . Nos observamos a camada de hidroxiapatita após 7 dias, e o vitrocerâmico $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + 6\% \text{P}_2\text{O}_5$ que recebeu tratamento por 15 horas a camada hidroxiapatita foi observada após 14 dias de ensaio in vitro. Foi observado que a cristalização é reduzida com o aumento da concentração de P. No vitrocerâmico com 6% em peso de P_2O_5 os cristais são mais ricos em Ca do que na matriz vítrea estequiométrica. Por outro lado, o vitrocerâmico com a fase $1\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{NaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ os cristais são ricos em Na.

Palavras-chave: vidros bioativos, hidroxicarbonato de apatita, vitrocerâmicas.

ABSTRACT

Progress in medicine has led to an increase in life expectancy of the world population. On the other hand, the properties of certain tissues and organs that compose the human body continues to follow the aging process. Faced with this challenge, biomaterial are developed with new technologies for bone substitutes. In this study we investigated the bioactivity of the glasses system $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ with 0, 3 and 6% P_2O_5 in weight. The bioactivity was studied by immersion in simulated body fluid solution. Heat treatments were also performed in order to study the bioactivity of these glass-ceramics. Differential scanning calorimetry was performed to determine the glass transition temperatures for the glasses. Through Fourier transform infrared spectroscopy analysis was used to verify the bioactivity. The hardness and elastic modulus of the glasses were determined by the instrumented nanoindentation. X-ray diffraction confirmed the crystalline phases present in the glass ceramic samples. It was observed the formation of a hydroxycarbonate apatite layer after 21 days in samples of glass $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ with 0, 3 and 6% P_2O_5 in weight. The best condition for the growth of hydroxycarbonate apatite layer in the glass-ceramics was the $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + 3\% \text{P}_2\text{O}_5$ that received heat treatment of 15 hours at 560°C . We observed the growth of the hydroxycarbonate apatite layer after 7 days, and the glass-ceramic $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + 6\% \text{P}_2\text{O}_5$ who received heat treatment of 15 hours at 560°C the hydroxycarbonate apatite layer was observed after 14 days *in vitro* novel. It was observed that cristalyzation is reduced with increase P concentration. At glass-ceramics with 6%wt of P_2O_5 the crystals are richer in Ca than in the stoichiometric glass matrix. In opposition, for $1\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{NaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ glass-ceramics, the crystals are richer in Na.

Key-words: bioactive glasses, hydroxycarbonate apatite, vitroceramics.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – diagrama ternário que Larry Hench utilizou para compor o vidro 45S5®	18
Figura 2- Estruturas atômicas: a) estrutura de um cristal; b) estrutura amorfa.	22
Figura 3 – Diagrama de transição vítrea.	23
Figura 4 – Diagrama de fases de metasilicatos de sódio e cálcio.	24
Figura 5 - Dependência do número de cristais nucleadas, n em função do tempo de aquecimento do vidro.	25
Figura 6 - taxa de nucleação estacionária em função da temperatura.	25
Figura 7 – Espectro Raman do vidro $2\text{Na}_2\text{O}-1\text{CaO}-3\text{SiO}_2$.	26
Figura 8 – comparação entre os espectros de infravermelho obtidos: a) transmissão; b) reflexão; c) espectro Raman.	26
Figura 9 – Uso clínico de biocerâmicas.	28
Figura 10 - Esquema representando o equipamento de DSC.	34
Figura 11 – Impressão realizada em uma amostra de cobre por uma ponta do tipo Berkovich: (a) Micrografia obtida por microscopia de força atômica (AFM) a qual ilustra a topografia da superfície indentada da amostra; (b) imagem da indentação obtida através de microscopia eletrônica de varredura (MEV).	36
Figura 12 - Gráfico ilustrando a curva de carregamento e descarregamento.	36

Figura 13 - Ilustração do momento em que ocorre a indentação	38
Figura 14 - Forma em que os raios difratam em um cristal.	40
Figura 15 - Espalhamento inelástico na espectroscopia Raman: certa radiação incidente ν_{ex} colide com a amostra, suas moléculas são excitadas de um estado inicial para um superior chamado estado virtual.	41
Figura 16 - Origem dos espectros Raman: radiação a partir de uma fonte que incide sobre uma amostra produz dispersão em todos os ângulos.(a) A radiação incidente causa excitação de um nível j e reemissão subsequente de um foton de energia inferior (esquerda) ou superior (à direita). Em (b) o espectro Raman consiste de emissões de frequência menor do que a frequência incidente chamadas de espalhamento Stokes e emissões de frequência maior, denominadas espalhamento anti-Stokes. Geralmente, o nível de vibrações mais baixo é mais populoso do que os níveis de vibração excitados de modo a que as linhas de Stokes são mais intensas do que as linhas de anti-Stokes. Radiação espalhada elasticamente é da mesma frequência que o feixe de excitação e é chamada dispersão Rayleigh.	42
Figura 17 - Forma em que podem ocorrer as vibrações moleculares.	44
Figura 18 - Descrição dos elementos que constituem o FEG.	47
Figura 19 – Amostras imersas em solução SBF: a) banho Maria; b) na estufa.	51
Figura 20 – Gráficos de DSC encontrados para cada vidro do lote 2. As temperaturas de transição vítrea (T_g) estão indicadas por setas.	54
Figura 21 – Perfis para os vidros do sistema $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$: a)dureza; b) módulo elástico.	55
Figura 22 – Vista de um tetraedro de silício e sua vista expandida, respectivamente. Esta estrutura é constituída por quatro íons de oxigênio circundantes para um íon de	57

silício muito menor.

Figura 23 - Espectro Raman e sua deconvolução para os vidros: a) $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$; b) $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + 3\% \text{P}_2\text{O}_5$; c) $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + 6\% \text{P}_2\text{O}_5$. 58

Figura 24 - Gráfico de reflectancia em função do número de onda obtido para os vidros do sistema de vidros $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ 60

Figura 25 - Difractogramas obtidos logo após a retirada das amostras da solução SBF ao final de cada período: a) $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ com 0% de P_2O_5 ; b) $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ com 3% de P_2O_5 ; c) $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ com 6% de P_2O_5 . 62

Figura 26- Difractogramas obtidos: a) Difractograma para a hidroxiapatita pura obtido pelo arquivo de informação cristalográfica (CIF); amostra que ficou imersa durante 1 mês da solução de SBF. Foi utilizado $0,5^\circ/\text{minuto}$. 63

Figura 27 - Espectros Raman realizados logo após a retirada das amostras da solução SBF ao final de cada período: a) $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ com 0% de P_2O_5 ; b) $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ com 3% de P_2O_5 ; c) $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ com 6% de P_2O_5 . 64

Figura 28 - Gráfico de FTIR de refletância em função do número de onda para os vidros: a) $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ com 0% de P_2O_5 ; b) $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ com 3% de P_2O_5 ; c) $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ com 6% de P_2O_5 . 66

Figura 29 - Vidro $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ com 3% em peso de P_2O_5 : A) apenas o vidro; B) após 21 dias imerso em solução de SBF. 69

Figura 30 - Vidro $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ com 3% em peso de P_2O_5 : A) apenas o vidro; B) após 21 dias imerso em solução de SBF. 68

Figura 31 - Evolução do crescimento da camada de hidroxicarbonato de apatita no vidro $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ com 6% em peso de P_2O_5 : A) apenas o vidro; B) vidro retirado da solução SBF após 14 dias; C) vidro retirado da solução SBF após 21 dias; D) vidro retirado da solução SBF após 28 dias. 68

Figura 32 – Gráfico de DRX para as amostras de vidro que receberam tratamento térmico em 560°C em diferentes intervalos de tempo: a) $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$; b) 70

$2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + 3\%$ em peso de P_2O_5 ; c)
 $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + 6\%$ em peso de P_2O_5 .

Figura 33 - Mapa composicional das amostras de vidro $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ que sofreram tratamento térmico a 560°C : a) por 8 horas; b) 15 horas; c) 30 horas; d) 60 horas 73

Figura 34 - Espectro em linha do vidro $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ que passou por tratamento térmico a 560°C : a) por 8 horas; b) 15 horas; c) 30 horas; d) 60 horas. 75

Figura 35 - Imagem mostrando os pontos onde foi realizado o espectro do vidro $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ que passou por tratamento térmico a 560°C e suas respectivas Composições em percentagem atômica de elementos: a) 8 horas; b) 15 horas; c) 30 horas; d) 60 horas. 77

Figura 36 - Mapa composicional das amostras de vidro $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + 3\% \text{P}_2\text{O}_5$ que passou por tratamento térmico a 560°C : a) por 8 horas; b) 15 horas; c) 30 horas; d) 60 horas. 79

Figura 37 - Espectro em linha do vidro $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + 3\% \text{P}_2\text{O}_5$ que passou por tratamento térmico a 560°C : a) por 8 horas; b) 15 horas; c) 30 horas; d) 60 horas. 81

Figura 38 - Imagem mostrando os pontos onde foi realizado o espectro do vidro $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + 3\% \text{P}_2\text{O}_5$ que passou por tratamento térmico a 560°C e suas respectivas Composições em percentagem atômica de elementos: a) 8 horas; b) 15 horas; c) 30 horas; d) 60 horas. 83

Figura 39 - Mapa composicional das amostras de vidro $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + 6\% \text{P}_2\text{O}_5$ que passou por tratamento térmico a 560°C : a) por 8 horas; b) 15 horas; c) 30 horas; d) 60 horas; e) 120 horas. 85

Figura 40 - Espectro em linha do vidro $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + 6\% \text{P}_2\text{O}_5$ que passou por tratamento térmico a 560°C : a) por 8 horas; b) 15 horas; c) 30 horas; d) 60 horas; e) 120 horas. 87

Figura 41 - Imagem mostrando os pontos onde foi realizado o espectro do vidro $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + 6\% \text{P}_2\text{O}_5$ que passou por tratamento térmico a 560°C e suas respectivas 89

composições em percentagem atômica de elementos: a) por 8 horas; b) 15 horas; c) 30 horas; d) 60 horas; e) 120 horas.

Figura 42 - Gráfico de FTIR de refletância em função do número de onda para o vidro $2\text{Na}_2\text{O}.1\text{CaO}.3\text{SiO}_2$ com 0% de P_2O_5 que recebeu térmico durante 8 horas a 560°C . 91

Figura 43- Gráfico de FTIR de refletância em função do número de onda para o vidro $2\text{Na}_2\text{O}.1\text{CaO}.3\text{SiO}_2$ com 0% de P_2O_5 que recebeu térmico durante 15 horas a 560°C . 92

Figura 44 - Gráfico de FTIR de refletância em função do número de onda para o vidro $2\text{Na}_2\text{O}.1\text{CaO}.3\text{SiO}_2$ 3SiO_2 com 0% de P_2O_5 que recebeu térmico durante 30 horas a 560°C . 93

Figura 45 - Gráfico de FTIR de refletância em função do número de onda para o vidro $2\text{Na}_2\text{O}.1\text{CaO}.3\text{SiO}_2$ 3SiO_2 com 3% de P_2O_5 que recebeu térmico durante 8 horas a 560°C . 93

Figura 46 - Gráfico de FTIR de refletância em função do número de onda para o vidro $2\text{Na}_2\text{O}.1\text{CaO}.3\text{SiO}_2$ 3SiO_2 com 3% de P_2O_5 que recebeu térmico durante 15 horas a 560°C . 94

Figura 47 - Gráfico de FTIR de refletância em função do número de onda para o vidro $2\text{Na}_2\text{O}.1\text{CaO}.3\text{SiO}_2$ 3SiO_2 + 3% em peso de P_2O_5 que recebeu térmico durante 30 horas a 560°C . 95

Figura 48 - Gráfico de FTIR de refletância em função do número de onda para o vidro $2\text{Na}_2\text{O}.1\text{CaO}.3\text{SiO}_2$ 3SiO_2 com 6% de P_2O_5 que recebeu térmico durante 8 horas a 560°C . 95

Figura 49 - Gráfico de FTIR de refletância em função do número de onda para o vidro $2\text{Na}_2\text{O}.1\text{CaO}.3\text{SiO}_2$ 3SiO_2 com 6% de P_2O_5 que recebeu térmico durante 15 horas a 560°C . 96

Figura 50 - Gráfico de FTIR de refletância em função do número de onda para o vidro $2\text{Na}_2\text{O}.1\text{CaO}.3\text{SiO}_2$ 3SiO_2 + 6% em peso de P_2O_5 que recebeu térmico durante 30 horas a 560°C .

Figura 51 - Gráfico de FTIR de refletância em função do número de onda para o vidro $2\text{Na}_2\text{O}.1\text{CaO}.3\text{SiO}_2$ 3SiO_2 + 6% em peso de P_2O_5 que recebeu térmico durante 120 horas a 560°C .

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Forma, função e fase de biocerâmicos.	28
Tabela 2 - Comparação entre alguns vidros, cerâmicas, compósitos e vitrocerâmicos bioativos usados em aplicações médicas e odontológicas.	30
Tabela 3 - Concentrações iônicas presentes na solução SBF e no plasma sanguíneo.	50
Tabela 4 - Ordem e reagentes utilizados na produção de solução SBF.	50
Tabela 5 – Picos utilizados na deconvolução das gaussianas.	57
Tabela 6 – Distribuição das espécies Q_n presentes no vidro $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$ calculados a partir da deconvolução dos espectros Raman.	59
Tabela 7 - Dados utilizados para indexação das bandas referentes ao vidro $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$.	60
Tabela 8 - porcentagem atômica obtida através do EDS para os vidros do lote um e dois e os valores teóricos em porcentagem atômica para cada elemento de cada vidro. Todas as composições estão em % atômica.	61
Tabela 9 - Deslocamentos Raman e seus modos vibracionais correspondentes para a hidroxiapatita.	65
Tabela 10 - Dados utilizados para indexação das bandas referentes ao sistema de vidros $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$.	66
Tabela 11 – Descrição dos vidros e as fases cristalinas observadas.	71

LISTA DE SIGLAS

AFM	Microscopia de força atômica
CIF	Arquivo de informação cristalográfica
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva
FEG	Microscopia eletrônica por efeito de campo
FTIR	Infravermelho por transformada de Fourier
HCA	Hidroxicarbonato de apatita
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
SBF	Simulated body fluid (fluido corpóreo simulado)

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	17
1. PROPRIEDADES DOS VIDROS	21
1.1 – O CONCEITO DE VIDRO	21
1.2 - O SISTEMA $2\text{Na}_2\text{O}-1\text{CaO}-3\text{SiO}_2$	23
1.3 - BIOATIVIDADE NO SISTEMA $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$	27
2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	34
2.1- CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	34
2.2 – INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA.....	35
2.3 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	39
2.4 – ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	40
2.5 – ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO	43
2.6 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA.....	44
2.7 – ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X.....	48
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	49
3.1 - PREPARAÇÃO DOS VIDROS	49
3.2 – PREPARO DA SOLUÇÃO SBF	49
3.3 – CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA	51
3.4 - INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA	52
3.5 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	52
3.6 - ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	52
3.7 – ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	53
3.8 – MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA	53
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
4.1 - VIDROS.....	54
4.1.1 Calorimetria diferencial de varredura	54
4.1.2 Dureza e Módulo de elasticidade	55
4.1.3 Espectroscopia Raman	56
4.1.4 Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	59
4.1.5 Composição Química dos vidros.....	61

4.2 - BIOATIVIDADE.....	61
4.2.1 Difração de raios X.....	61
4.2.2 Espectroscopia Raman	64
4.2.3 Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	65
4.2.4 Microscopia eletrônica.....	67
4.3 - VITROCERÂMICAS	68
4.3.1 Caracterização de vitrocerâmicas	68
Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS)	72
Caracterização de vitrocerâmicas em SBF	92
CONCLUSÃO.....	101
5 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS.....	102
REFERÊNCIAS	103
ANEXO A	108

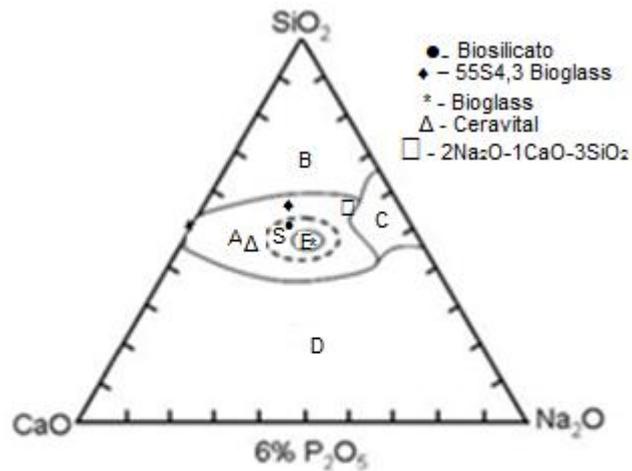
INTRODUÇÃO

Considera-se um material bioativo aquele que provoca uma resposta biológica na interface entre o enxerto e o tecido ósseo, que resulta na ligação entre ambos (KOKUBO; KIM; KAWASHITA, 2003). Aproximadamente 60% dos implantes ósseos disponíveis no mercado envolvem cerâmicas, incluindo o vidro. As vitrocerâmicas e vidros bioativos têm a característica de formar uma camada biológica que se liga ao osso (CORMARC; TILOCCA, 2012).

A aplicação mais importante para biocerâmicas e biovidros é o reparo de defeitos ósseos que podem surgir devido a traumas, defeitos congênitos ou doenças, tais como osteoporose ou após a remoção de um tumor. O primeiro biovidro foi inventado por Larry Hench na Universidade da Florida em 1969, motivado por uma conversa com um coronel do exército americano que retornava da Guerra do Vietnã; ele perguntou ao professor se poderiam ser desenvolvidos enxertos ósseos que poderiam se adaptar ao corpo humano (HENCH; 1991, 1971, 1972). Nesta época os únicos materiais de implante disponíveis eram metais e polímeros que eram bioinertes, ou seja, eles desenvolviam uma encapsulação fibrosa após a implantação, ao invés de formar uma interface estável ou se ligar ao tecido ósseo (HENCH, 1991). Professor Hench decidiu consultar dois Doutores em ortopedia, Ted Grenlee e Bill Alen; eles decidiram participar do projeto de criação de um novo biomaterial. Optaram fazer um vidro degradável no sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ com alta taxa de cálcio. Eles utilizaram o diagrama $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ para desenvolver as três primeiras composições (Figura 1).

A relação entre composição e bioatividade para vidros do sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$, obtidos pelo processo de fusão, é mostrada na Figura (1) na qual é assumida concentração constante de 6% em peso de P_2O_5 (a concentração é mostrada em porcentagem em peso).

Figura 1 – diagrama ternário que Larry Hench utilizou para compor o vidro 45S5[®], a concentração é mostrada em porcentagem em peso.



- A) Ligação óssea
 B) Sem ligação (baixa reatividade)
 C) Sem ligação (alta reatividade)
 D) Sem ligação sem formador de vidro
 S) ligação de tecidos moles
 E) Composição do Bioglass 45S5

Fonte: adaptado de: Hench, 1991.

Na região central do diagrama mostrado na Figura 1 designada pela letra E, se encontram as composições dos vidros que possuem alto índice de bioatividade para esse sistema. As composições que contêm de 52 a 60% em massa de SiO₂ apresentam taxas de ligação mais lentas com o tecido ósseo. Acima de 60% de SiO₂ que corresponde a região B, não há formação de ligação com o tecido ósseo, e dessa forma podemos dizer que o material possui comportamento bioinerte, ou seja, o material ao ser implantado no organismo apresenta uma resposta interfacial mínima que não resulta na ligação ou na rejeição do tecido hospedeiro, havendo apenas formação de uma membrana de tecido fibroso ao redor do material com o propósito de isolá-lo (HENCH, 1991).

O vidro com a composição de 45% de SiO₂, 24,5% de Na₂O, 24,5% de CaO e 6% em peso de P₂O₅ foi selecionado por ter uma grande quantidade de CaO com um pouco de P₂O₅ numa matriz de SiO₂-Na₂O (HENCH et al, 2010).

A composição é muito semelhante com a de um vidro eutético ternário, tornando mais fácil a sua fusão. O vidro foi fundido, derretido e transformado em pequenos implantes retangulares para testes em um modelo de implante femoral para um rato desenhado pelo Dr. Ted Greenlee. Os implantes foram feitos no Departamento de Materiais e inserido em ratos em Gainesville, Hospital da Florida. Os primeiros testes duraram seis semanas. Dr. Greenlee relatou no final deste período: "Esses implantes de cerâmica não irão se desvincular do osso. Eles estão ligados no lugar. Eu posso tentar empurrá-los, eu posso bater neles e eles não se movem" (HENCH, 1991).

Esta constatação foi a base para o primeiro artigo publicado em 1971 no *Journal of Biomedical Materials Research* que resumia os resultados dos ensaios *in vivo* e *in vitro*, que forneceram uma explicação para a ligação interfacial do implante ósseo (HENCH, 1972). Os testes *in vitro* mostraram que a composição do Bioglass 45S5[®] desenvolveu uma camada de hidroxicarbonato de apatita (HCA). No meio que simula o fluido corpóreo esta formação rápida de HCA *in vitro* foi equivalente para os cristais de HCA *in vivo* já observados previamente pelo Dr. Greenlee por microscopia eletrônica (HENCH, 2006; JONES, 2013). O mecanismo para a ligação ao osso é atribuído a camada de HCA formada na superfície do vidro; ela é similar ao mineral ósseo e interage com fibrilas de colágeno para aderir ao osso hospedeiro (HENCH, 1991).

Nos testes *in vitro* um fator muito importante para a formação da camada de HCA na superfície do vidro é a solução a ser usada na avaliação de um biomaterial. Sem a solução de SBF (Simulated Body Fluid) não é possível realizar os testes de bioatividade, pois ela possui uma concentração de íons equivalente ao do plasma sanguíneo humano (KOKUBO; TAKADAMA, 2006; KOKUBO; KIM; KAWASHITA, 2003).

Este trabalho tem por objetivo caracterizar por meio de técnicas espectroscópicas, microscópicas, de difração de raios X e de ensaios de bioatividade o sistema de vidros e vitrocerâmicos $2\text{Na}_2\text{O}-1\text{CaO}-3\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$. Este vidro tem a composição muito próxima ao material mais bioativo, o 45S5[®]. Porém ele é pouco estudado e é um dos poucos que cristaliza no volume, o que possibilita a melhoria nas propriedades mecânicas do enxerto tais como dureza, módulo de elasticidade, resistência à flexão e tenacidade a fratura por cristalização controlada (PEITL; LATORRE; HENCH, 1996; PEITL; ZANOTTO; HENCH, 2001).

A organização textual deste manuscrito está distribuído da seguinte forma:

No Capítulo 1 é apresentada uma revisão bibliográfica sobre os vidros, especialmente sobre o sistema $2\text{Na}_2\text{O}1\text{CaO}3\text{SiO}_2$. Ainda temos um breve histórico sobre a evolução do campo dos biovidros.

O Capítulo 2 contém a descrição das técnicas utilizadas no processo da caracterização dos vidros, vitrocerâmicos e do processo de bioatividade dos mesmos.

No Capítulo 3 apresentamos os detalhes no preparo das amostras, os equipamentos e as condições utilizados para as medidas na caracterização das amostras e da bioatividade do sistema.

No Capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir de cada técnica de caracterização para os vidros, a bioatividade do sistema $2\text{Na}_2\text{O}1\text{CaO}3\text{SiO}_2$ e a bioatividade investigada nos vitrocerâmicos. No Capítulo 5 apresentamos as principais conclusões obtidas do trabalho, e por fim são apresentadas algumas sugestões para trabalhos futuros.

1. PROPRIEDADES DOS VIDROS

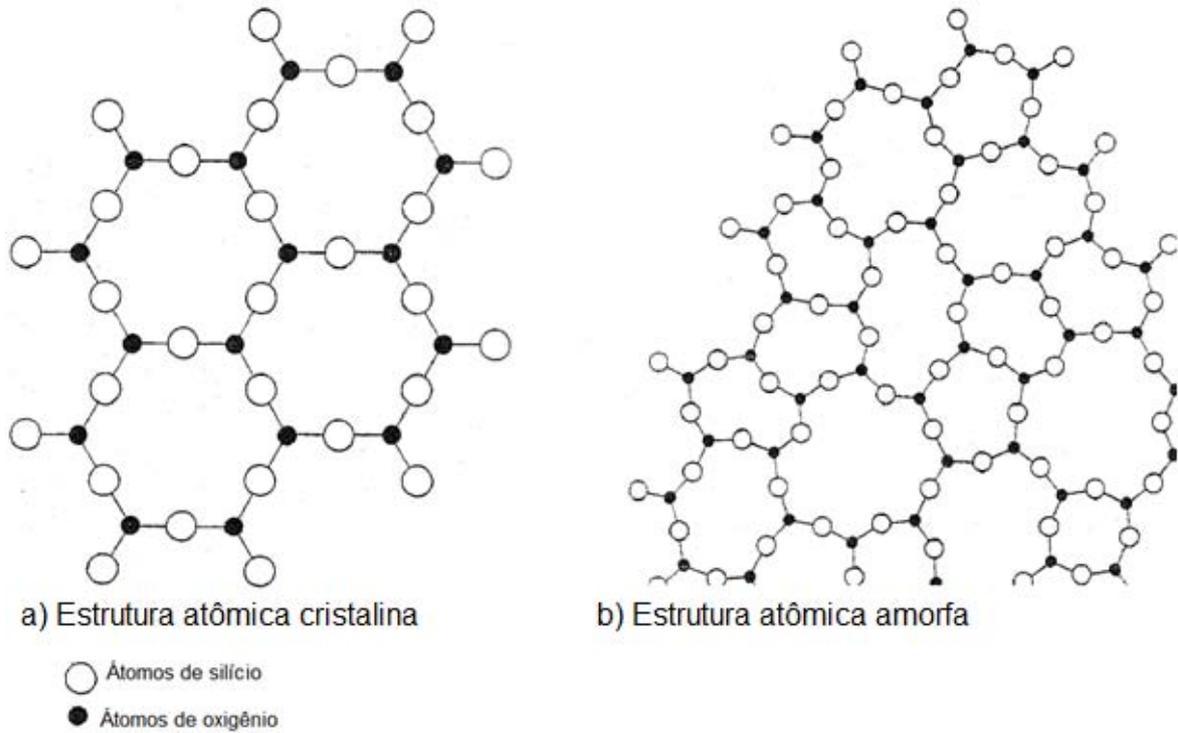
Este capítulo tem por finalidade descrever alguns dos principais conceitos de vidros, principalmente do sistema $2\text{Na}_2\text{O}-1\text{CaO}-3\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$, e a evolução do campo dos biovidros.

1.1 – O CONCEITO DE VIDRO

Os vidros usados pela humanidade durante a maior parte da história são baseados em sílica. Eles são tradicionalmente formados por resfriamento a partir de uma massa que sofreu fusão. A fusão é uma das técnicas empregadas para a formação de vidro, porém a técnica que é utilizada para fazer o vidro (pode ser por sol-gel ou deposição de vapor, etc..) não é um requisito único para classificar o material como vidro. A maioria dos vidros tradicionais são inorgânicos e não metálicos, porém vem aumentando o número de utilidades de vidros orgânicos e metálicos (SHELBY, 2005).

Considerando a estrutura de um vidro, temos que sua ordenação atômica é de curto alcance, assemelhando-se muito a líquidos, com a diferença que os primeiros em temperatura ambiente possuem rigidez mecânica. Outro fator é que cada vidro apresenta um comportamento de transformação vítrea dependente do tempo. Este comportamento ocorre ao longo de um intervalo de temperatura conhecida como região de transformação do vidro. Desta forma, segundo Shelby, (2005) para que um material seja considerado vidro, ele deve compartilhar duas características em comum: ser um sólido amorfo completamente desprovido de estrutura atômica de longo alcance e periódica, e exibir um comportamento com região de transformação vítrea (Figura 2). Qualquer material inorgânico, orgânico, ou metálico, e que possua comportamento de transformação vítrea, é um vidro (SHELBY, 2005).

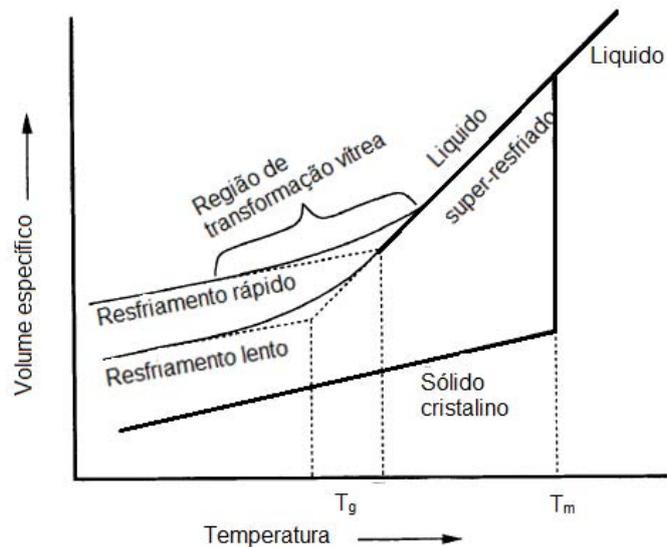
Figura 2- Estruturas atômicas: a) estrutura de um cristal; b) estrutura amorfa.



Fonte: Adaptado de Zacharienzen, 1932.

Citamos anteriormente o comportamento de transição vítrea, o qual se refere a um diagrama de volume ou entalpia em função da temperatura de um material que se encontra no estado líquido acima da sua temperatura de fusão (Figura 3).

Figura 3 – Diagrama de transição vítrea.



Fonte: adaptado de Shelby, 2005.

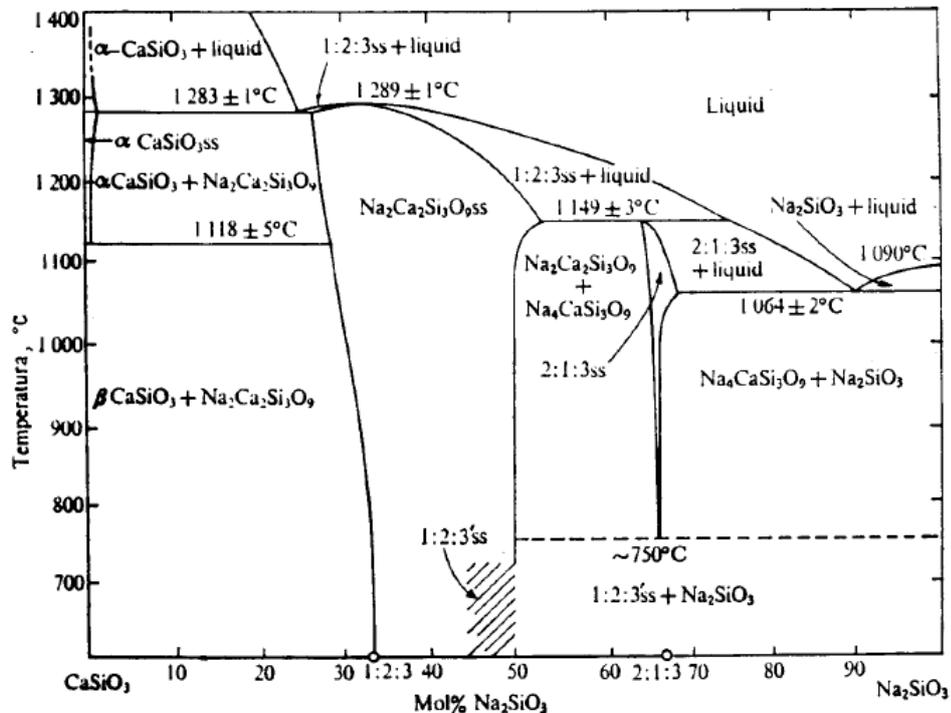
Se resfriarmos a substância à uma temperatura abaixo da temperatura de fusão, sua entalpia irá diminuir e com isso ocorre a formação de um arranjo atômico periódico cristalino. Por outro lado, se o líquido for resfriado abaixo da temperatura de fusão do cristal, sem que ocorra cristalização temos a formação de um líquido super-resfriado. A estrutura do líquido continua a se reorganizar a medida que ocorre a diminuição da temperatura, mas não ocorre a diminuição abrupta na entalpia devido à descontinuidade do rearranjo estrutural. À medida que o líquido é resfriado a sua viscosidade aumenta, e com isso teremos o ponto em que os átomos não irão mais conseguir se reorganizar; neste processo a entalpia começa a diminuir gradualmente, e finalmente temos a região de temperatura de transição vítrea, que corresponde ao limiar de temperatura entre a entalpia do estado líquido com o sólido, onde o líquido congelado é agora um vidro (SHELBY, 2005).

1.2 - O SISTEMA $2\text{Na}_2\text{O}-1\text{CaO}-3\text{SiO}_2$

O vidro com a composição $2\text{Na}_2\text{O}-1\text{CaO}-3\text{SiO}_2$ pode ser obtido facilmente pelo método de fusão. Uma das características que tornam esse vidro importante do

ponto de vista de vitrocerâmicas é que possui uma taxa de nucleação de cristais elevada em temperaturas relativamente baixas. A seguir é ilustrado o diagrama de fases (Figura 4) com o intervalo entre as composições de metassilicatos de sódio e de cálcio acima de 750°C no qual esse vidro se encontra. Abaixo dessa temperatura, ocorre a decomposição do $2\text{Na}_2\text{O}-1\text{CaO}-3\text{SiO}_2$ em metasilicato de sódio e a fase combeita ($1\text{Na}_2\text{O}-2\text{CaO}-3\text{SiO}_2$) que é bioativa (PEITL; LATORRE; HENCH, 1996). A fase combeita é uma solução sólida, podendo existir em uma ampla faixa de composições. A temperatura de transição vítrea e o início da formação de cristais ocorrem em temperaturas mais baixas.

Figura 4 – Diagrama de fases de metasilicatos de sódio e cálcio.

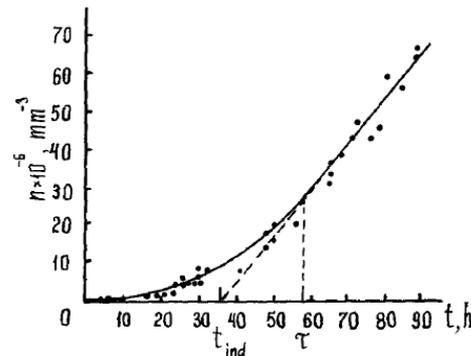


Fonte: adaptado de: Ziemath, 1990.

Dessa forma, justifica-se o estudo destes vidros pelo fato de que a cristalização controlada em vidros de silicato é de importância prática considerável no que diz respeito ao desenvolvimento da tecnologia de vidros parcialmente cristalizados. (ZIEMATH, 1990; KALININA; FILIPOVICH; FOKIN, 1980). Existem muito poucos trabalhos sobre a nucleação e cristalização desta vitrocerâmica. Kalinina, Filipovich e Fokin (1981), verificamos que esses vidros silicatos possuem alta viscosidade, e essa característica faz com que seja possível de certa forma

"congelar" qualquer etapa do processo de cristalização. Os autores investigaram a dependência das taxas de nucleação estacionárias e não estacionárias de cristais no vidro de composição $2\text{Na}_2\text{O}-1\text{CaO}-3\text{SiO}_2$ com a temperatura. A Figura 5 apresenta a curva referente para sete temperaturas diferentes, entre 450°C e 550°C .

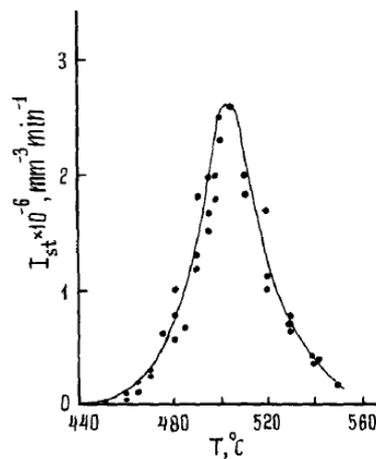
Figura 5 - Dependência do número de cristais nucleadas, n , em função do tempo de aquecimento do vidro.



Fonte: Kalinina, Filipovich e Fokin, 1980.

A partir desse estudo pode ser concluído que a nucleação estacionária do vidro $2\text{Na}_2\text{O}-1\text{CaO}-3\text{SiO}_2$ é máxima em $T_m = 505^\circ\text{C}$ (Figura 6).

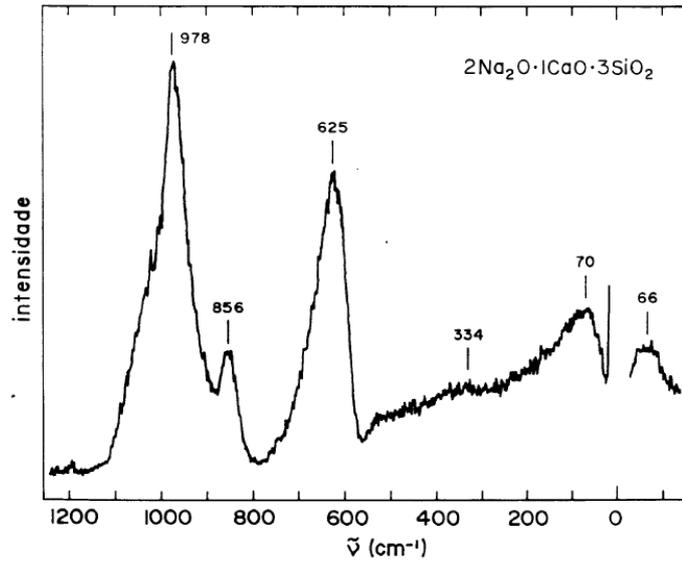
Figura 6 - taxa de nucleação estacionária em função da temperatura.



Fonte: Kalinina, Filipovich e Fokin, 1980.

Um dos únicos trabalhos sobre a caracterização espectroscópica do sistema $2\text{Na}_2\text{O}-1\text{CaO}-3\text{SiO}_2$ é o trabalho de Ziemath, 1990. O espectro Raman obtido para este vidro é ilustrado na Figura 7.

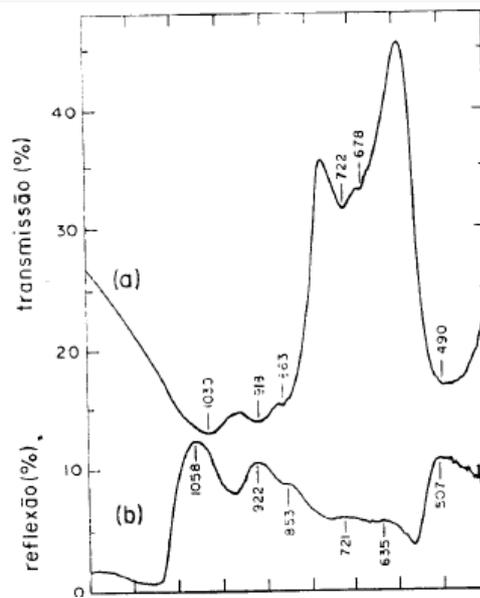
Figura 7 – Espectro Raman do vidro $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{1CaO}\cdot\text{3SiO}_2$.



Fonte Ziemath, 1990.

Na figura é possível visualizar os picos máximos em 70, 625, 856 e 978 cm^{-1} . Os espectros Raman ainda foram comparados com os espectros de infravermelho obtidos por transmissão e absorção (Figura 8).

Figura 8 – comparação entre os espectros de infravermelho obtidos: a) transmissão; b) reflexão;



Fonte: Ziemath, 1990.

É possível visualizar que o ombro em 1030 cm^{-1} e as bandas em 860 cm^{-1} e 628 cm^{-1} do espectro Raman possuem bandas correspondentes nos espectros

de infravermelho. Apenas a banda em 880 cm^{-1} não possui uma banda nítida no infravermelho. Isto indica que esta banda ocorre devido a um modo vibracional com elevada simetria, o que o torna inativo no infravermelho. Pode-se atribuí-la ao estiramento simétrico dos tetraedros de SiO_2 . (ZIEMATH, 1990).

1.3 - BIOATIVIDADE NO SISTEMA $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$

Durante os últimos 50 anos houve uma grande revolução no uso de cerâmicas com relação ao melhoramento de qualidade de vida dos seres humanos. Essa revolução na área de cerâmicas se refere especialmente àquelas concebidas para a reparação e reconstrução de partes danificadas ou "desgastadas" do corpo humano. As cerâmicas utilizadas para este fim são chamadas de biocerâmicas. A maioria das aplicações clínicas de biocerâmicas está relacionada com a reparação do sistema esquelético, composto por ossos, articulações e dentes, e para aumentar tanto tecidos moles e duros (GRENLEE et al., 1972; HENCH et al., 1971).

Biocerâmicas também podem ser utilizadas para substituir partes do sistema cardiovascular, especialmente válvulas cardíacas. As formulações de vidros especiais são também utilizadas terapêuticamente para o tratamento de tumores (HENCH; 2012, 2013). São produzidas em várias formas e têm diferentes funções na reparação do corpo, que são resumidos na Figura 9 e na Tabela 1. Em muitas aplicações são usados sob uma forma específica, chamados implantes ou próteses, ou em outras situações, a cerâmica pode ser utilizada como um revestimento sobre um substrato.

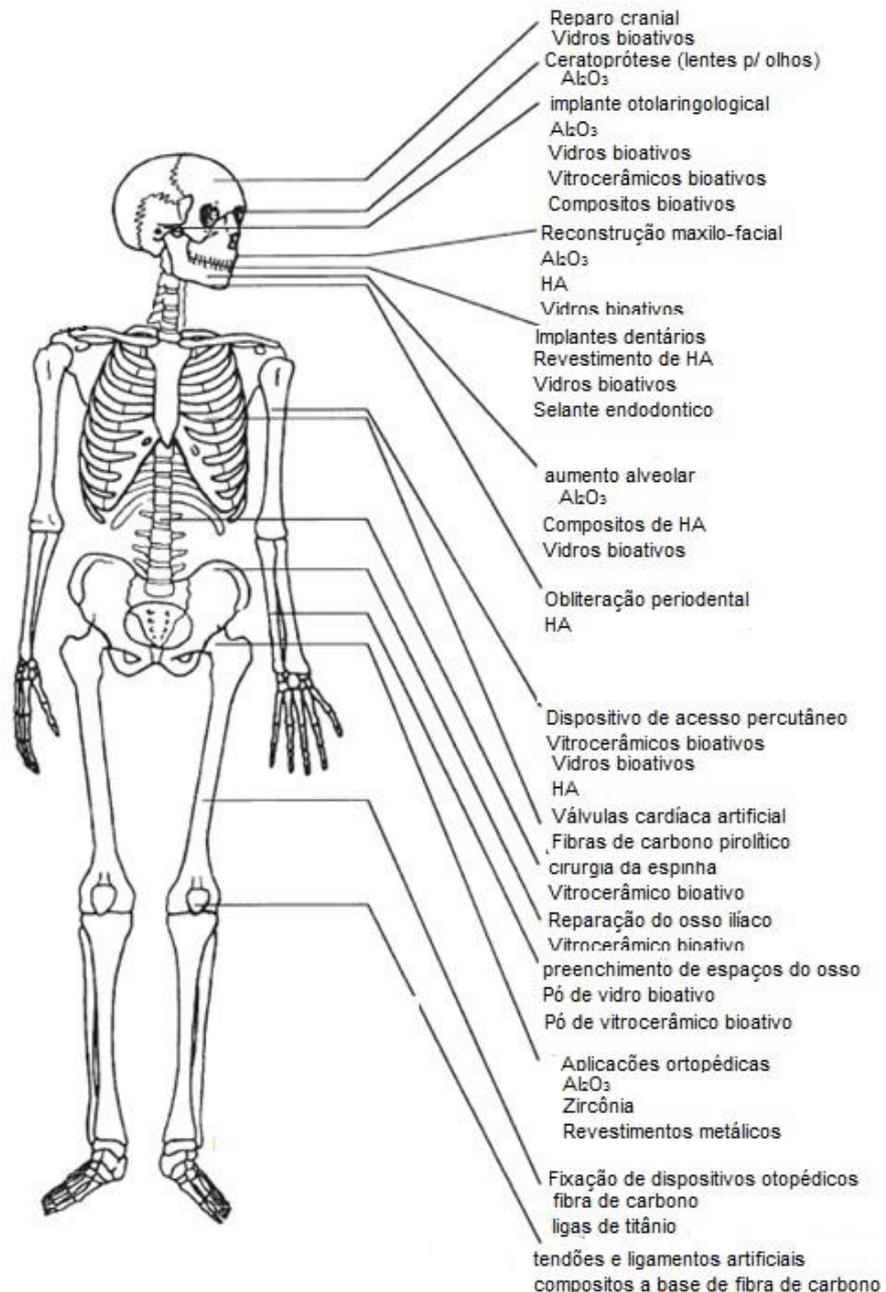
A ênfase inicial em biomateriais para utilização no corpo foi em materiais que eram tão inertes quanto possível, quando expostos a um ambiente fisiológico. A prevenção à corrosão em metais ou de degradação de polímeros foi o objetivo principal dos primeiros protótipos (HENCH, 1971, 1991, 2012). Essa abordagem inicial dessa geração de biomateriais à substituição de tecidos foi drasticamente alterada quando uma composição especial de vidro soda-lime-fosfato-silicato foi feita pelo Dr. Larry Hench. A composição de vidro continha 45% de SiO_2 em peso com os seguintes modificadores de rede: 24,5% de Na_2O e 24,5% de CaO e 6% de P_2O_5 foi adicionado à composição para simular os constituintes da hidroxiapatita (Ca/ P), a fase mineral do osso inorgânico (HENCH, 1971,1991).

Tabela 1 – Forma, função e fase de biocerâmicos.

Forma	Fase disponível	Função
Pó	Vidro, policristal	Preenchimento de espaços; tratamento terapêutico; regeneração de tecidos.
Revestimento	Vidro, policristal e vitrocerâmico	Ligação de tecidos; proteção à corrosão.
Bulk	Compósito vitrocerâmico multi-fase	Aumento ou substituição de tecidos, substituir função de tecidos.

Fonte: Hench, 2013.

Figura 9 – Uso clínico de biocerâmicas.



Fonte: Hench, 2013.

A composição foi descrita como 45S5[®] para descrever a porcentagem em peso de sílica% (S) como o formador de rede e uma proporção de Ca / P de 5 vezes. Este vidro não formava tecido cicatricial interfacial isolando o osso femoral e não poderia ser removido do seu local de implante (BECKHAM; GREENLEE; CREBO, 1971). Esta descoberta levou ao desenvolvimento de uma nova classe de biomateriais, chamado materiais bioativos, para uso em implantes ou próteses para a reparação ou substituição de ossos, articulações e dentes (HENCH, 1988, 1991, 2012).

Materiais bioativos, incluindo vidros bioativos e vitrocerâmicas são composições especiais feitas normalmente a partir do sistema de Na₂O-CaO-MgO-P₂O₅-SiO₂. Todas as composições apresentadas na Tabela 1 formam um vínculo mecânico extremamente resistente com o osso (HENCH; PASCHALL, 1973; HENCH; CLARK, 1982). A taxa com que haverá a ligação do ósseo com o implante dependerá da composição dos materiais.

Composições como a do 45S5 Bioglass[®] com altas taxas de bioatividade produzem rápida regeneração do osso trabecular, o qual se encontra no interior de vértebras, costelas, pelve, crânio e extremidades de ossos longos com a mesma forma e qualidade biomecânica do osso original. A regeneração do osso é devido a uma combinação de processos denominados osteoestimulação, na qual o material proporciona uma maior concentração e atividade de osteoblastos do que em materiais meramente osteocondutivos e osteocondução, o qual se refere à capacidade de alguns materiais servirem de armação sobre as quais células ósseas podem se fixar, migrar, crescer e se dividir (DAGUANO, 2013). Desse modo, a resposta de cura do osso é “conduzida” através do local do enxerto, assim como dizemos que a eletricidade é conduzida através de um fio. As células osteogênicas geralmente trabalham muito melhor quando possuem uma matriz ou armação onde podem se fixar. (WILSON et al., 1981, HENCH, 1998). As grandes diferenças nas taxas da regeneração óssea in vivo e extensão da reparação óssea indicam que existem duas classes de materiais biologicamente ativos como pode ser visto na tabela 2.

Tabela 2 - Comparação entre alguns vidros, cerâmicas, compósitos e vitrocerâmicos bioativos usados em aplicações médicas e odontológicas.

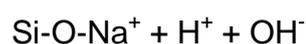
Composição (% em peso)	45S5® (NovaBone)	S53P4 (AbminDent1)	A-W Glass-ceramic (Cerabone)
Na ₂ O	24.5	23	0
CaO	24.5	20	44.7
CaF ₂	0	0	0.5
MgO	0	0	4.6
P ₂ O ₅	6	4	16.2
SiO ₂	45	53	34
Fases presentes	Vidro	Vidro	Apatita e vidro beta-wollastonita
Classe de bioatividade	A	B	B

Fonte: Adaptado de: Hench, 2012.

Os materiais que pertencem à classe A de bioatividade têm tanto a osteocondução como a osteoestimulação como consequência de reações rápidas na superfície do vidro bioativo (WILSON et al., 1981, HENCH, 1998). As reações que ocorrem na superfície implicam na dissolução da concentração crítica de íons de Si e Ca solúveis que dão origem a ambas as respostas intracelulares e extracelulares na interface do vidro com o seu ambiente fisiológico, ou seja, o osso hospedeiro. A resposta intracelular e extracelular de células osteoprogenitoras resulta na rápida formação de pontes entre as partículas de osteóides, seguido de mineralização para produzir estruturas do novo osso (HENCH et al., 2004; WILSON et al., 1981, HENCH, 1998). Taxas de osteoprodução de várias partículas bioativas foram quantificadas por Oonishi et al. que fornece a fundamentação para comparações *in vivo* de Classe A com relação à materiais bioativos pertencentes a Classe B na qual a bioatividade ocorre apenas por osteocondução (Tabela 2); ou seja, a migração do osso ocorre apenas ao longo de uma interface, devido as reações na superfície serem mais lentas e a liberação iônica é mínima (OONISH et al., 2000).

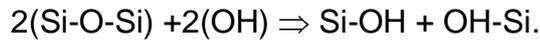
Novas análises e técnicas foram desenvolvidas para se compreender os mecanismos e as reações de cinética de materiais bioativos *in vitro* e *in vivo* (HENCH; PASCHALL, 1974; CLARCK; HENCH; PASCHALL, 1976; HREN et al., 1976). Estudos mostram que a formação da camada de HCA na superfície do vidro ocorre através de cinco estágios; e esses estágios podem ocorrer de forma mais lenta ou mais rápida dependendo do nível de bioatividade do material (PEITL, 2001, 2012)

No estágio I há uma rápida troca de íons de Na⁺ com H⁺ ou H₃O⁺ de fluido corpóreo a partir da solução:

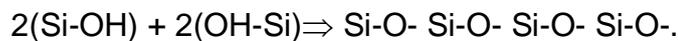




No estágio II há perda de sílica solúvel na forma de $\text{Si}(\text{OH})_4$ para a solução resultante da quebra das ligações de Si-O-Si e formação de Si-OH na interface do vidro:



No estágio III há condensação e repolimerização de uma rica camada de SiO_2 :



No estágio IV há migração de grupos de Ca^{2+} e PO_4^{3-} para a superfície através da rica camada de SiO_2 formando um filme de $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ no topo da camada de SiO_2 , seguido pelo crescimento de um filme amorfo de $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ pela incorporação de cálcio e fosfato solúvel a partir da solução de fluido corpóreo (HENCH; 1988, 1991).

No estágio V há finalmente a cristalização de um filme de $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ amorfo pela incorporação de OH ou CO_3^{2-} . É importante salientar que há uma diferença na taxa de ligação entre o osso e o implante que esta relacionada à composição química e fases possivelmente cristalizadas do vidro.

Após a publicação dos resultados dos ensaios *in vitro* e *in vivo* em 1971 por Hench, o campo dos biomateriais cerâmicos começou a se desenvolver, com muitos materiais novos e formando variações nos vidros bioativos e também nos vitrocerâmicos. O nome “Bioglass” foi registrado pela Universidade da Flórida como nome original para a composição do 45S5[®]. O primeiro protótipo de biomaterial foi o Bioglass 45S5[®] como uma prótese para o ouvido médio em 1984, e sua finalidade era a de substituir o osso e transmitir som a partir do tímpano para a cóclea, restaurando a audição. Outras próteses foram utilizadas, feitas a partir de metal e plástico, porém elas falharam por serem inertes no corpo (JONES, 2013).

Após 10 anos de estudos, 4 de 21 próteses do Bioglass 45S5[®] falharam devido a fratura, mas mantiveram a sua função. Modelos customizados para cada implante não são comercialmente viáveis, então os dispositivos foram remodelados. Eles passaram a ter forma cônica, disponíveis em três tamanhos (Douek-MED) para

melhorar as propriedades mecânicas. O segundo dispositivo comercial Bioglass 45S5® foi o Endorseous Ridge maintenance Implant® (ERMI) em 1988, que foi também um simples cone de Bioglass 45S5®. Esses dispositivos foram inseridos no local da extração dos dentes para reparar as raízes dos mesmos e promover uma superfície estável para as dentaduras.

O maior sucesso comercial de biomateriais está presente como agente reparador em pasta de dente, sob o nome NovaMin (GlaxoSmithKline, UK). Estudos clínicos mostram que a maioria dos dentifrícios podem mineralizar pequenos orifícios na dentina, reduzindo a sensibilidade dental (Jones, 2013).

Cirurgiões e dentistas utilizam preferencialmente partículas ou grânulos, pois eles podem ser pressionados facilmente dentro do defeito. Com essa necessidade foi criado o PerioGlass, lançado em 1993 como um enxerto ósseo sintético pra reparar defeitos da mandíbula decorrentes da periodontite e que atualmente é vendido em mais de 35 países.

O PerioGlas têm partículas de tamanho entre 90 e 710 μm e pode ser usadas para regenerar o osso em volta da raiz do dente. Estudos clínicos mostraram que defeitos tratados foram ~70% preenchidos com novo osso. Outro biovidro no mercado é o Biogran (BIOMET® 3i, Palm Beach, Florida). Ele é outro enxerto ósseo usado para regeneração do osso da mandíbula que possui a composição 45S5, mas com tamanho de partículas entre 300 e 360 μm .

Em 2004 foi lançado o NovaMin, com partículas de 45S5 Bioglass e tamanho aproximado de ~18 μm . É usado em pastas de dente para tratamento de hipersensibilidade, mal que ataca cerca de 35% das pessoas. A hipersensibilidade dental ocorre quando a dentina fica exposta em volta da linha da gengiva.

Estas pastas de dentes contém químicos (nitrato de potássio) que temporariamente anestesiaram os nervos, e por outro lado as partículas de 45S5 aderem a dentina e foram uma camada de hidroxiapatita. Essa camada possui composição similar ao do esmalte dentário. Há desta forma então o bloqueio de pequenos tubos da ordem de 1 μm , aliviando a dor por um longo período de tempo. Implantes e próteses periodontais metálicas são bioinertes, que pode levar ao encapsulamento com tecido fibroso após a implantação. Revestimentos bioativos podem melhorar a estabilidade dos implantes pela ligação ao osso.

Outro material que tem destaque no campo dos biomateriais e foi desenvolvido no Laboratório de Materiais Vítreos (Lamav) em São Carlos é o biosilicato.

Motivados pelo fato de ainda que os vidros bioativos existentes no mercado possuam grande potencialidade em promover a regeneração do tecido ósseo, o baixo desempenho mecânico e a limitada facilidade em usar esses materiais têm restringido bastante a sua utilização em diversos setores, inclusive na engenharia de tecidos. Um caminho promissor para minimizar tais problemas seria a formulação de um material híbrido, ou mais especificamente a obtenção de uma vitrocerâmica a partir da cristalização controlada desses vidros, que poderia exibir melhores propriedades mecânicas, podendo até se configurar como um material com resistência superior, quando comparado aos compósitos formulados com os vidros bioativos. Frente a esses desafios o grupo de pesquisadores do Lamav desenvolveu uma vitrocerâmica bioativa, totalmente cristalina pertencente ao sistema quaternário $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$, denominada Biosilicato®. (SIQUEIRA; ZANOTTO, 2011; GRANITO, 2009).

Em contraste com o que se esperava com relação a diminuição do nível de bioatividade após o aumento da cristalinidade do material, os ensaios *in vitro* demonstraram que Biosilicato® é altamente bioativo e suporta aumento da formação da matriz óssea em comparação com o vidro de composição mais próxima, o 45S5® (RORIZ et al, 2010) além de possuir propriedades mecânicas superiores se comparado com vidro (PEITL et al, 2012).

2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

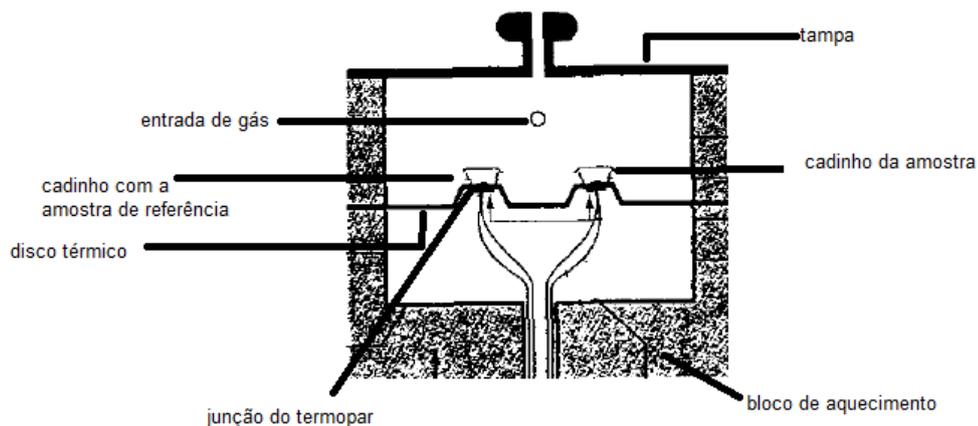
Neste capítulo serão expostas as técnicas utilizadas para análise da caracterização dos vidros e vitrocerâmicas utilizados neste trabalho.

2.1- CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) é uma técnica de análise térmica utilizada na maior parte das vezes devido à sua velocidade, simplicidade e disponibilidade (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2007). Neste equipamento ambos amostra e referência são colocados lado a lado, sendo possível medir a diferença de o fluxo de calor entre eles.

No caso do equipamento de DSC em que o termograma é obtido por meio da troca de calor entre a amostra e a referência, a temperatura entre ambas é trocada a uma taxa constante; tanto a amostra quanto a referência são aquecidos por uma única fonte de calor. O calor flui tanto para o material de amostra quanto para a referência através de um disco termoeletrico aquecido através de uma resistência, como mostrado na Figura 9.

Figura 10 - Esquema representando o equipamento de DSC.



Fonte: adaptado de Skoog; Holler; Crouch, 2007.

Os cadinhos da amostra e da referência são colocados na superfície do disco e o calor é transmitido do disco para os cadinhos através de condução térmica, e o fluxo de calor diferencial para a amostra de referência é monitorado por termopares.

O fluxo de calor diferencial para os dois cadinhos é diretamente proporcional à diferença entre a temperatura dos termopares.

O fluxo de calor no DSC pode ser escrito como o fluxo de calor total:

$$\frac{dH}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + f(T, t) \quad (1)$$

onde H é a entalpia em J mol^{-1} , C_p é a capacidade térmica em $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ e por último $f(T, t)$ é a resposta cinética da amostra em J mol^{-1} . Dessa forma podemos concluir que o fluxo de calor total é a soma dos dois termos, um relacionado com a capacidade de calor, e um relacionado com a resposta cinética.

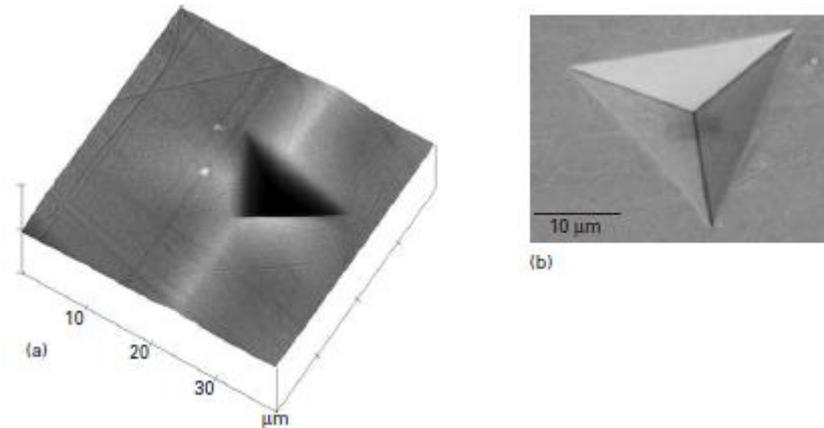
Está técnica é importante porque nos permite observar a temperatura de transição vítrea (T_g) e as curvas de cristalização e de fusão dos vidros.

2.2 – INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA

Para realizar testes de indentação instrumentada utilizamos o equipamento indentador, desenvolvido na década de 90, e está comercialmente disponível (SHAWLA, 2009). Volumes muito pequenos de um material podem ser estudados e permitem o estudo local das características microestruturais, tais como as regiões de fronteira de grão, revestimentos, ou interfaces de reforço. Geralmente é utilizado uma ponta pirâmide triangular Berkovich (KUROMOTO; ODO; LEPIENSKI, 1998).

Uma impressão feita por meio de uma ponta Berkovich em uma amostra de cobre é ilustrada na Figura 11. A Figura 11(a) é uma micrografia de força atômica, que mostra as características topográficas da reentrância na superfície da amostra, enquanto que a Figura 11(b) mostra uma vista da reentrância, em uma micrografia de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A resolução da carga aplicada pode ser inferior a 50 nN enquanto a resolução de deslocamento pode ser menor 0,02 nm.

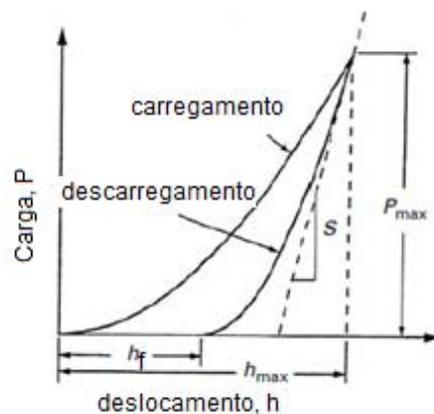
Figura 11 – Impressão realizada em uma amostra de cobre por uma ponta do tipo Berkovich: (a) Micrografia obtida por microscopia de força atômica (AFM) a qual ilustra a topografia da superfície indentada da amostra; (b) imagem da indentação obtida através de microscopia eletrônica de varredura (MEV).



Fonte: Shawla, 2009.

Como a ponta penetra a amostra, a carga aplicada e o deslocamento são registrados continuamente durante um ciclo e podemos obter uma série de curvas de carregamento e descarregamento (Figura 12) o qual é analisado pelo método de Oliver Pharr (OLIVER; PHARR, 1992). Com estes dados podemos calcular a dureza, H , e o módulo de elasticidade, E , do material.

Figura 12 - Gráfico ilustrando a curva de carregamento e descarregamento.



Fonte: adaptado de Oliver; Pharr, 1992.

Quando ocorre o contato mecânico a superfície da amostra sofre uma deformação elástico-plástica. Neste caso a rigidez de contato S pode ser definida como:

$$S = \frac{dP}{dh} \quad (2)$$

Onde P é a carga aplicada e h é o deslocamento da ponta do indentador. Ainda, a rigidez de contato pode ser relacionada com o módulo de elasticidade reduzido (OLIVER, PHARR, 1992).

$$S = \frac{2\beta\sqrt{A}}{\sqrt{\pi}} E_r \quad (3)$$

β é um parâmetro que depende da geometria da ponta, e A é a área da superfície projetada. Para que calcular a área é preciso antes determinar a profundidade de contato h_c . O módulo reduzido é dado por:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu^2)}{E} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} \quad (4)$$

onde E e E_i são respectivamente os módulos de elasticidade da superfície e do indentador e ν e ν_i são respectivamente o coeficiente de Poisson da amostra e do indentador.

Na Figura 13 é ilustrado um esquema representando um corte transversal da superfície de uma amostra com seus respectivos parâmetros. Para relacionarmos a profundidade de contato h_c e o deslocamento total h , é necessário considerarmos a deflexão na superfície da amostra. Dessa forma temos:

$$h_{max} = h_c + h_s \quad (5)$$

Sendo h_s definido por:

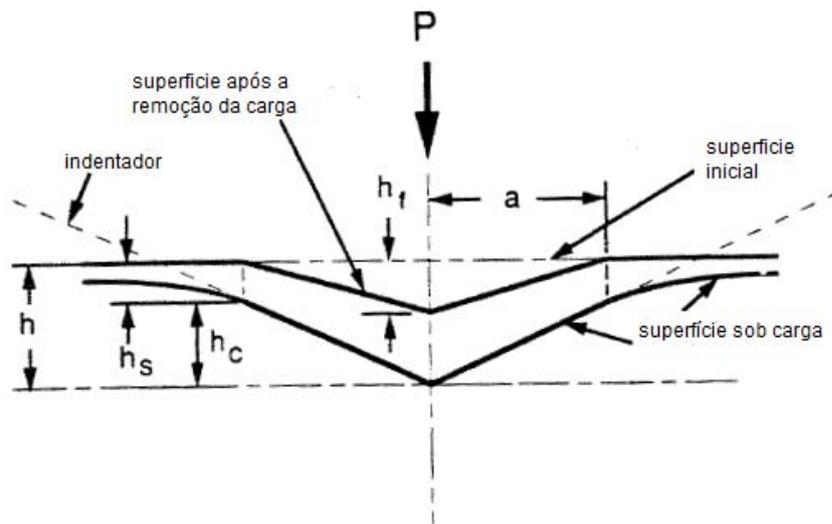
$$h_s = \varepsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (6)$$

Onde ε é uma função que depende da geometria da ponta e é 0,75 para uma ponta Berkovich. Dessa forma temos que h_c pode ser obtido através da seguinte relação:

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (7)$$

Onde S pode ser definida como a derivada na porção inicial da curva de descarregamento, tipicamente 50 %.

Figura 13 - Ilustração do momento em que ocorre a indentação



Fonte: adaptado de Oliver; Pharr, 1992.

Podemos assim definir a dureza, H , por:

$$H = \frac{P_{max}}{A} = \frac{P_{max}}{A(h_c)} \quad (8)$$

onde P_{max} é a carga e A é a área de contato projetada no ponto em que a carga é máxima, e $A(h_c)$ é encontrada através da calibração da área real de contato em função da profundidade de contato para cada indutor.

2.3 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Um material ideal para um experimento de difração de raios X é constituído por um grande número de pequenos cristais orientados aleatoriamente. Se o número for suficientemente grande, há sempre cristalitos suficientes em qualquer orientação para produzir padrões de difração reprodutíveis. Para o caso de estruturas amorfas onde não há ordem a longas distâncias atômicas, é possível observar alguns picos de difração localizados em baixos ângulos.

Os raios X foram descobertos pelo físico alemão Roentgen em 1895 e foram assim chamados porque sua natureza era desconhecida na época. Os raios X podem passar facilmente através do corpo humano, madeira, peças bastante grossas de metal, e outros objetos (CULLITY, 1978; HAMMOND, 1998).

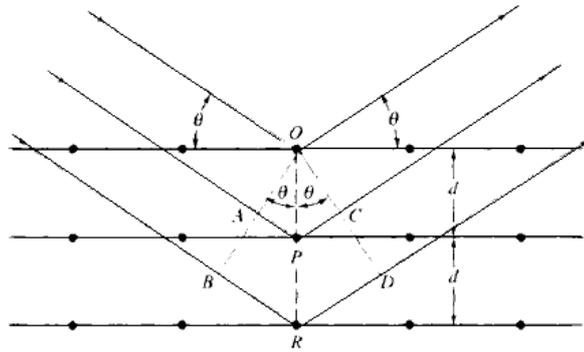
Quando um feixe de raios X atinge uma superfície de cristal em um ângulo θ parte do feixe é espalhado pelas camadas de átomos perto da superfície. Podemos assim dizer que a difração é atribuída à existência de relações de fase entre duas ou mais ondas espalhadas elasticamente. A parte não espalhada do feixe penetra na camada seguinte de átomos em que uma nova fração do feixe é espalhada, e o restante passa para uma camada subsequente, e assim consecutivamente (CULLITY, 1978; SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2007).

Em 1912 W. L. Bragg observou que dependendo do arranjo atômico, interferências entre os raios espalhados são construtivas quando a diferença de caminho entre dois raios difratados diferem por um número inteiro de comprimentos de onda. Esta condição é descrita pela “Lei de Bragg” (CULLITY, 1978),

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (9)$$

onde λ é o comprimento de onda dos raios X, d é o espaçamento interplanar do cristal e θ que é o chamado ângulo de Bragg, que corresponde a metade do ângulo entre o feixe refletido e incidente (Figura 14). Deste modo, através do espectro dos ângulos de difração de raios X, podemos determinar a estrutura das fases presentes em um material.

Figura 14 - Forma em que os raios difratam em um cristal.



Fonte: SKoog; Holler; Crouch, 2007.

2.4 – ESPECTROSCOPIA RAMAN

Quando um feixe de radiação atravessa um meio as moléculas presentes neste meio espalham uma certa fração desse feixe em todas as direções (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2007). O espalhamento Raman é resultante do mesmo tipo de vibração quantizada associada à absorção no infravermelho.

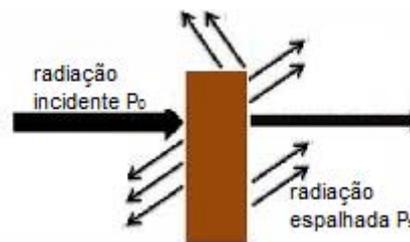
Em 1928 o físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman descobriu que o comprimento de onda visível de uma pequena fração da radiação espalhada por certas moléculas difere daquele do feixe incidente e, além disso, que as mudanças no comprimento de onda dependem da estrutura química das moléculas responsáveis pelo espalhamento. Raman recebeu o Prêmio Nobel em 1931 de Física por esta descoberta e pela exploração na área. Embora haja muitas semelhanças entre a espectroscopia Raman e espectroscopia no infravermelho, é possível observar várias diferenças entre esses dois grupos de espectroscopia que fazem essas técnicas complementares e não competitivas.

Espectros Raman são obtidos através da irradiação de uma amostra com uma fonte de laser monocromática visível ou próximo do infravermelho. Durante a irradiação, o espectro da radiação disperso é medido num dado ângulo (normalmente 180°) com um espectrometro adequado. (PAVIA; LAMPMAN; KRIS, 2001; SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2007).

A seguir ilustramos o experimento Raman na Figura 15. Na maior parte das vezes as intensidades das linhas de Raman são de no máximo 0,001% da

intensidade da fonte. Devido a isso pode parecer mais difícil de detectar e medir bandas Raman do que bandas vibracionais do infravermelho. No entanto a radiação Raman dispersa esta situada na região visível ou próxima do infravermelho no qual os detectores mais sensíveis estão disponíveis. Por isso atualmente a medida dos espectros de Raman é tão fácil quanto a obtenção medidas dos espectros de infravermelho.

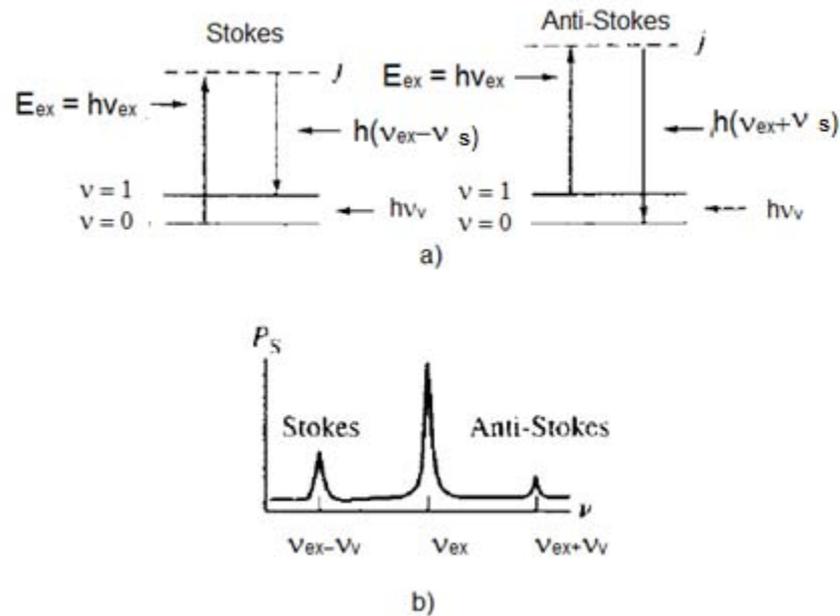
Figura 15 - Espalhamento inelástico na espectroscopia Raman: certa radiação incidente ν_{ex} colide com a amostra, suas moléculas são excitadas de um estado inicial para um superior chamado estado virtual.



Fonte: Adaptado de Cullity, 1978.

Na figura 15 temos uma amostra irradiada por um feixe monocromático de energia $h\nu_{ex}$. Uma vez que o comprimento de onda de excitação difere de uma banda de absorção, a excitação pode “envolver” um estado virtual de nível de energia j , indicado pela linha a tracejada na Figura 16. Uma molécula no nível vibracional inicial ($\nu=0$) pode absorver um fóton de energia $h\nu_{ex}$ e reemitir um fóton de energia $h(\nu_{ex}-\nu_s)$ como mostrado no lado esquerdo da Figura 16a). Quando a radiação espalhada tem frequência mais baixa do que a radiação de excitação, chamados de espalhamento Stokes. As moléculas em um estado vibracional excitado ($n=1$) pode também espalhar radiação inelasticamente e produzir um sinal Raman de energia $h(\nu_{ex}+\nu_s)$. A radiação espalhada de frequência maior do que a radiação da fonte é chamada de espalhamento anti-Stokes (Figura 16b). O espalhamento elástico pode ocorrer também com a emissão de um fóton de a mesma energia que a excitação de fótons, $h\nu_{ex}$. A radiação espalhada de mesma frequência que da fonte é chamada de espalhamento Rayleigh.

Figura 16 - Origem dos espectros Raman: radiação a partir de uma fonte que incide sobre uma amostra produz dispersão em todos os ângulos. (a) A radiação incidente causa excitação de um nível j e reemissão subsequente de um foton de energia inferior (esquerda) ou superior (à direita). Em (b) o espectro Raman consiste de emissões de frequência menor do que a frequência incidente chamadas de espalhamento Stokes e emissões de frequência maior, denominadas espalhamento anti-Stokes. Geralmente, o nível de vibrações mais baixo é mais populoso do que os níveis de vibração excitados de modo a que as linhas de Stokes são mais intensas do que as linhas de anti-Stokes. Radiação espalhada elasticamente é da mesma frequência que o feixe de excitação e é chamada dispersão Rayleigh.



Fonte: adaptado de: Skoog; Holler; Crouch, 2007.

Os grupos moleculares que formam um vidro são caracterizados por um número de modos vibracionais determinados pelas massas dos átomos constituintes, suas forças de interação e a geometria do seu arranjo. As vibrações modificam o momento dipolar elétrico dos grupos, e conseqüentemente passa a ocorrer a absorção de radiação eletromagnética, tipicamente na região entre 10^4 - 100 cm^{-1} ($1 - 100 \mu\text{m}$) que corresponde a região da espectroscopia infravermelho. Da mesma forma, quando a luz passa através de um meio transparente, seu campo elétrico faz com que a distribuição local de cargas elétricas oscile.

Estes elétrons que estão oscilando se comportam como dipolos elétricos, produzindo luz difusa com a mesma frequência que a radiação incidente; este é o espalhamento Rayleigh. Se, no entanto houver uma ligação entre o tensor de polarizabilidade elétrico e os modos de vibração do meio, a energia dos fótons dispersos pode ser aumentada ou diminuída por absorção de energia de vibração; esta é a dispersão Raman. As linhas espectrais adicionais anti-Stokes e Stokes são

deslocadas com relação à linha de Rayleigh por uma quantidade que corresponde à energia dos diferentes modos vibracionais.

2.5 – ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A radiação do espectro na região do infravermelho (IR) possui números de onda que variam de 12 a 10 cm^{-1} e comprimentos de onda de 0,78 a $1000\ \mu\text{m}$. Devido as suas aplicações, o espectro é geralmente subdividido em três regiões: IR próximo (0,78 a $2,5\ \mu\text{m}$), IR médio (2,5 a $50\ \mu\text{m}$) e IR distante (50 a $1000\ \mu\text{m}$). Porém, na maioria dos casos, essa radiação é expressa em termos de número de onda ($\bar{\nu}$) (unidades de cm^{-1}), o qual é subdividido em 12800 a $4000\ \text{cm}^{-1}$, 4000 a $200\ \text{cm}^{-1}$ e 200 a $10\ \text{cm}^{-1}$, respectivamente. Usa-se o número de onda por ser diretamente proporcional a energia e a frequência de vibração molecular.

Até o início dos anos 1980 os instrumentos para a região do IR médio eram em grande parte do tipo dispersivo, e eram utilizados com redes de difração. Desde essa época, contudo, a instrumentação IR médio mudou drasticamente, de modo que agora as maiorias dos novos instrumentos são do tipo de transformada de Fourier. O aparecimento de equipamentos com transformada de Fourier tem aumentado significativamente o número e o tipo de aplicações de radiação do tipo IR médio (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2007).

Espectros de absorção, emissão e reflexão de IR para espécies moleculares podem ser entendidos por assumirmos que surgem mudanças na energia provocadas por transições de moléculas de um estado de energia vibracional ou rotacional para outro (PAVIA; LAMPMAN; KRIS, 2001; SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2007). A absorção de radiação infravermelha é como um processo de absorção quantizado. Uma molécula que absorve apenas frequências (energia) de radiação infravermelha corresponde a mudanças de energia da ordem de 8 a 40 kJ/mol. A radiação nesta faixa de energia corresponde a faixa abrangente de frequências vibracionais de estiramento e flexão (figura 17) de ligações na maioria das moléculas covalentes. No processo de absorção, aquelas frequências de radiação infravermelha que coincidem com a vibração natural da molécula em questão são absorvidas, e essa energia absorvida serve para aumentar a amplitude do movimento vibracional das ligações na molécula. É importante lembrar que não

são todas as ligações na molécula são capazes de absorver energia infravermelha, mesmo se a frequência da radiação coincide com a frequência do modo da ligação.

Figura 17 - Forma em que podem ocorrer as vibrações moleculares.



Fonte: Adaptado de Skoog; Holler; Crouch, 2007.

Uma vez que cada tipo de ligação tem diferentes frequências naturais de vibração, e desde que haja o mesmo tipo de ligação em dois diferentes compostos que estão em dois ambientes diferentes, não há duas moléculas ou estruturas diferentes que tenham exatamente o mesmo padrão ou espectro de absorção no infravermelho.

O equipamento que nos fornece o espectro de absorção para certa substância é chamado de espectrômetro infravermelho ou espectrofotômetro. Há dois tipos mais comuns de equipamentos que podemos encontrar em laboratórios: o instrumento dispersivo e por transformada de Fourier (FT). Embora ambos forneçam espectros idênticos, o espectrometro de infravermelho por transformada de Fourier fornece o espectro muito mais rapidamente (PAVIA; LAMPMAN; KRIS, 2001).

2.6 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA

Na análise de materiais quase sempre se torna necessário estudar a sua microestrutura; ela é importante porque nos permite entender as relações entre a microestrutura e suas propriedades. A microscopia eletrônica é a técnica mais adequada, pois permite alcançar um aumento muito superior ao da microscopia ótica.

Dependendo do material, a magnificação pode atingir até 900000 vezes, mas o aumento normalmente é da ordem de 10000 vezes. O microscópio eletrônico irradia o objeto por meio de um feixe de elétrons, ao invés da radiação da luz.

Grande parte das características que irão fornecer qualidade à imagem do microscópio depende dos parâmetros deste feixe, tais como tamanho do feixe sob a amostra, ângulo de abertura e a intensidade.

Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de radiações são emitidas, tais como: elétrons retroespalhados, raios X característicos, elétrons secundários, elétrons Auger, fótons etc. Estas radiações quando captadas irão nos fornecer informações sobre a amostra: composição química, topografia da superfície, etc. (MALISKA, 2005; MIRA 3, 2011).

A intensidade do feixe de elétrons (BI) é determinada pelo número de elétrons que passam através de uma área por unidade de tempo. O ruído da imagem do microscópio eletrônico depende do número de elétrons coletados para a formação da imagem. É necessário o uso de mais tempo para a exploração da imagem de baixa intensidade do feixe e vice-versa.

O canhão de elétrons é o conjunto de componentes cuja finalidade é a produção do feixe de elétrons e a sua aceleração para o interior da coluna. Este feixe deve ser estável e com intensidade suficiente para que, ao atingir a amostra, possa produzir um bom sinal. O diâmetro do feixe produzido diretamente pelo canhão de elétrons é muito grosseiro para produzir uma boa imagem em grandes aumentos e por isso precisa ser reduzido pelas lentes condensadoras.

A coluna do microscópio utilizado (Figura 18) é composta principalmente por:

- Canhão de elétrons: é responsável por produzir os elétrons acelerados; ele é constituído principalmente por um supressor, extrator e um anodo. A ponta do filamento do canhão é ligada ao potencial negativo, enquanto o ânodo é ligado ao potencial zero. A ponta do filamento pode ser feita de um fio de tungstênio com cerca de 0,5 μm de raio ou do tipo filamento por efeito de campo (FEG), no qual o fluxo de elétrons é controlado pela corrente de emissão, que depende da tensão de extração. A emissão de elétrons é controlado pelo supressor, que está situado atrás da ponta do filamento. O potencial supressor é muito menor do que potencial da ponta do filamento. A tensão utilizada na aceleração entre o cátodo e o ânodo determina a energia global dos elétrons, no qual a ponta do filamento é fixo ao arame de tungstênio e ambos são aquecidos a uma temperatura de 1800 K. Os elétrons são emitidos por tunelamento através da barreira de potencial com a contribuição de um forte campo elétrico com uma intensidade de aproximadamente 10^8 V/m (efeito Schottky).

Devido ao fato de que a ponta pode alcançar uma alta temperatura, há uma prevenção da contaminação da ponta, e junto com uma camada atômica de ZrO na superfície obtemos uma melhoria das condições de emissão de elétrons. O extrator garante um campo eletrostático muito alto na ponta do filamento; Ele está localizado em frente à ponta do filamento e tem um potencial positivo da ordem de kilovolts.

- Condensador C1: é constituído basicamente de uma lente magnética que controla a quantidade de elétrons que passam através do diafragma de abertura. Quanto maior for a excitação condensador, menor a distância focal e dessa forma o feixe está mais longe da abertura do diafragma. Ao move-lo em direção à abertura de diafragma obtemos uma corrente mais elevada.

- Lente IML: é uma lente magnética utilizada para alterar a abertura do feixe que entra na lente objetiva ou para exibir feixe se a lente objetiva está desligada. A alteração da lente provoca um deslocamento do feixe de elétrons ao longo do eixo óptico e, portanto, que é necessário compensar este deslocamento, por meio da centralização de bobinas.

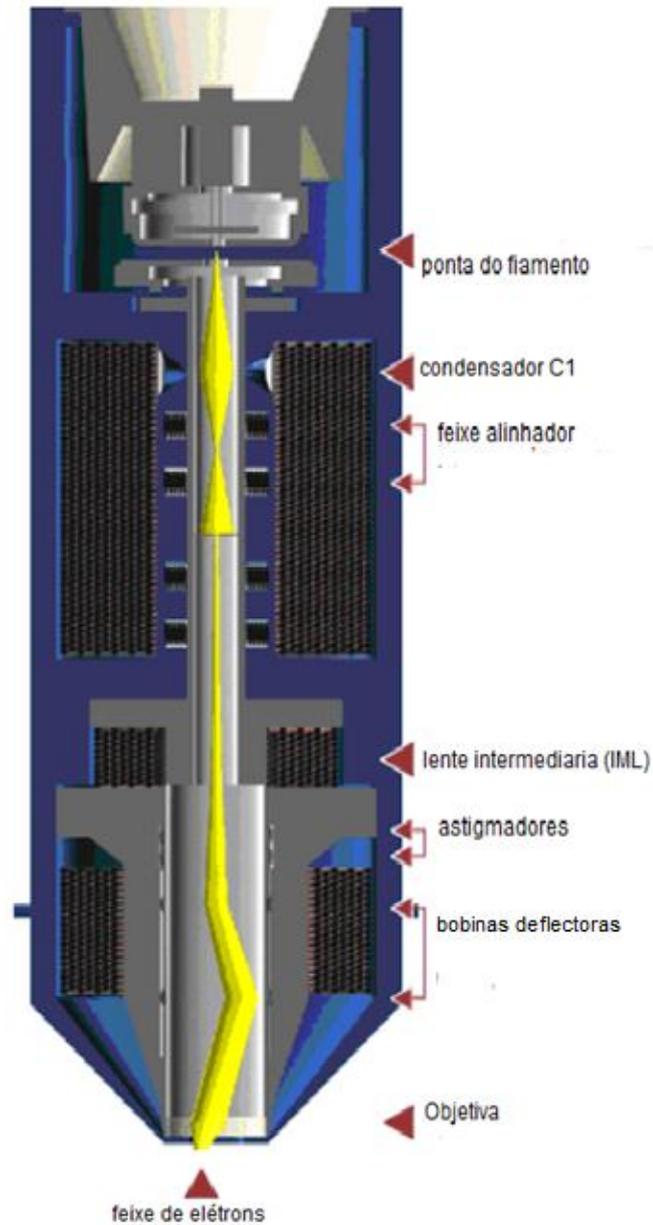
- Bobinas para correção do astigmatismo: resultante da deflexão não ideal da lente magnética, erros óticos na formação do feixe são introduzidos e causam uma defasagem dos raios eletrônicos no foco. O campo magnético não simétrico atua de maneira que a lente atua de maneira diferente nas diferentes direções do feixe eletrônico. Esta falta de simetria do campo é resultado da não homogeneidade do material usado na lente, assimetria das bobinas, sujeira na abertura, carregamento das regiões vizinhas ao eixo ótico ou mesmo do próprio carregamento da amostra. A correção do astigmatismo é feita pelo uso de oito bobinas, divididas em dois grupos de quatro. A aplicação de um leve campo magnético suplementar, na direção correta, faz com que a lente apareça simétrica em relação ao feixe eletrônico.

- Bobinas deflectoras: São formadas por duas fases das bobinas de deflexão. Uma rampa de varredura está ligada às bobinas. A frequência da rampa determina a velocidade de varredura do feixe de elétrons; a amplitude determina o campo de vista e a ampliação do microscópio.

- Objetiva: Ela é última lente da coluna, cujo objetivo principal é focar a imagem variando a distância focal do feixe eletrônico ao longo do eixo óptico (eixo Z) da coluna. Como a lente objetiva é a lente mais potente, com uma intensa corrente

fluindo através de suas bobinas, ela normalmente precisa ser refrigerada. Esta lente normalmente contém as bobinas defletoras, as bobinas de correção do astigmatismo e a abertura final (MIRA 3, 2011).

Figura 18 - Descrição dos elementos que constituem o FEG.



Fonte: adaptado de MIRA 3, 2011.

2.7 – ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X

O EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais. Apesar da espectroscopia de energia dispersiva de raios X se tratar de uma técnica espectroscópica, ela geralmente está associada à microscopia eletrônica.

Quando o feixe de elétrons incide sobre a amostra, os elétrons mais internos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios X. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local e assim identificar em instantes que mineral está sendo observado. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição mineral em amostras de tamanhos muito reduzidos ($< 5 \mu\text{m}$), permitindo uma análise quase que pontual.

Além da identificação de cada elemento, o equipamento ainda permite o mapeamento da distribuição de elementos químicos, gerando mapas composicionais de elementos desejados.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Este capítulo tem por objetivo expor os detalhes dos procedimentos experimentais de preparação dos vidros e vitrocerâmicos, bem como as condições utilizadas das técnicas de caracterização.

3.1 - PREPARAÇÃO DOS VIDROS

Vidro $2\text{Na}_2\text{O}.1\text{CaO}.3\text{SiO}_2$ com diferentes concentrações de P_2O_5 (0, 3 e 6% em peso) foram preparados pelo método da fusão no Laboratório de Materiais Vítreos (LAMAV) da Universidade Federal de São Carlos.

Para obter os vidros foram utilizados os seguintes pós-precursores: carbonato de cálcio (CaCO_3) da marca Synth com teor de pureza de 99,0%, carbonato de sódio (Na_2CO_3) da marca Synth com teor de pureza de 99,50%, sílica (SiO_2) da marca Zetasil 3 e pentóxido de fósforo (P_2O_5). Os pós de carbonato foram secos em estufa a 100°C por 8 horas. Em seguida foram levados ao forno em cadinhos de platina a temperatura de fusão de 1400°C por três horas e em seguida vertidos por “splash cooling” e em seguida recozidos por duas horas à 455°C . Para alívio de tensões residuais e foram resfriadas a uma taxa de 2°C por minuto. Para a cristalização, as amostras receberam tratamento térmico a 560°C seguindo os seguintes intervalos de tempo: 8, 15, 30, 60 e 120 horas.

3.2 – PREPARO DA SOLUÇÃO SBF

Para a análise *in vitro* da bioatividade dos vidros utilizamos uma solução que possui concentração iônica próxima do plasma sanguíneo para simularmos as condições do corpo humano (KOKUBO et al, 1990; KOKUBO; TAKADAMA, 2003; KOKUBO;KIM;KAWASHITA, 2006), a solução de fluido corpóreo simulado (SBF) (Tabela 3). A solução utilizada no primeiro ensaio *in vitro* de bioatividade foi produzida no Laboratório de Propriedades Nanomecânicas do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná (Labnano/Defis/UFPR). Para os outros ensaios utilizamos uma solução produzida no laboratório de propriedades mecânicas

do Departamento de Física da Universidade Estadual de Ponta Grossa. Em ambos os casos a produção da solução seguiu a proposta de Kokubo, 2006.

Tabela 3 - Concentrações iônicas presentes na solução SBF-K9 e no plasma sanguíneo.

Concentração iônica/ (mM)								
	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻
Plasma sanguíneo humano	142,0	5,0	1,5	2,5	103,0	27,0	1,0	5,0
SBF	142,0	5,0	1,5	2,5	103,0	4,2	1,0	5,0

Fonte: Kokubo; Takadama, 2006.

Podemos ver que a única diferença entre as concentrações iônicas está relacionada ao íon HCO₃⁻; Anteriormente, Oyane (2003) apresentou uma proposta da solução que possuía a mesma concentração de carbonato do plasma sanguíneo humano, porém o carbonato tem uma forte tendência a precipitar a partir da solução SBF, o qual é supersaturado com relação à apatita e a calcita. Assim, a correção de Kokubo et al. visa preservar a solução contemplando da mesma forma a concentração iônica encontrada no organismo vivo.

Preparamos a solução utilizando água mili-Q com uma temperatura de 36,5 ± 1,5°C utilizando os reagentes na ordem listados na tabela 4. Ajustamos ao final da produção da solução o pH em 7,4.

Tabela 4 - Ordem e reagentes utilizados na produção de solução SBF.

REAGENTE	QUANTIDADE (g)
NaCl	8,035
NaHCO ₃	0,355
KCl	0,255
K ₂ HPO ₄ .3H ₂ O	0,231
MgCl ₂ .6H ₂ O	0,311
HCl 1M	39 mL
CaCl ₂	0,292
Na ₂ SO ₄	0,072
C ₄ H ₁₁ NO ₃	6,118

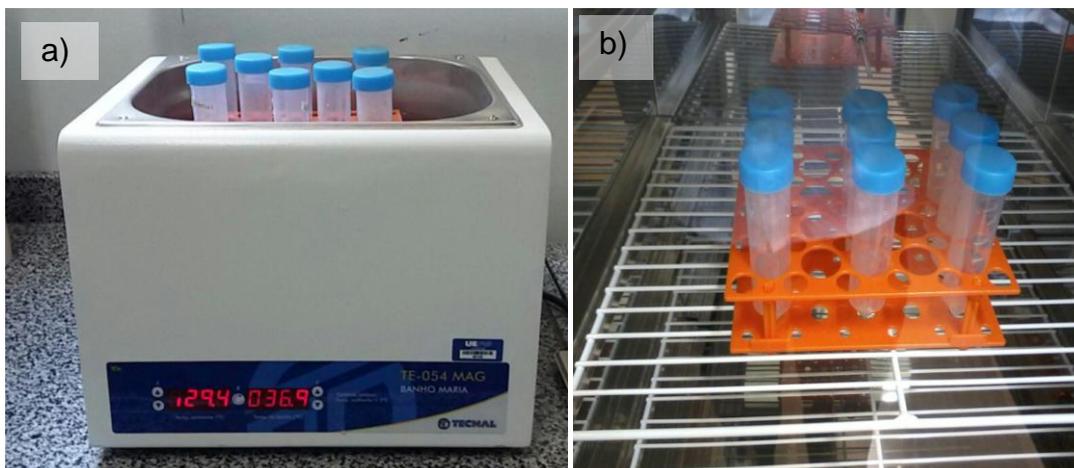
Fonte: Kokubo; Takadama, 2006.

Para a realização dos ensaios utilizamos amostras quadradas com 1cm x 1cm com 2 mm de espessura e amostras circulares com 2 cm de circunferência com 2 mm de espessura que foram colocadas em tubos tipo *Falcon* com a solução; a quantidade de solução utilizada em cada tubo foi determinada através da seguinte equação:

$$V_s = \frac{S_a}{10} \quad (10)$$

Onde V_s é o volume da solução em ml, e S_a é a área da amostra em mm^2 . As amostras foram então colocadas em estufa (Figura 19b) (TECNAL modelo TE-392/2) a $36,5^\circ\text{C}$ ou em banho-maria (TECNAL modelo TE-054 MAG) à mesma temperatura (Figura 19a.)

Figura 19 – Amostras imersas em solução SBF: a) banho Maria; b) na estufa.



Fonte: a autora.

3.3 – CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

Os DSCs dos vidros foram realizados medidas Complexo de Laboratório Multiusuários (C-Labmu) da Universidade Estadual de Ponta Grossa. Para esta análise a taxa de aquecimento foi de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até 780°C . Foram utilizados cerca de 30 mg de amostra em cada medida.

3.4 - INDENTAÇÃO INSTRUMENTADA

Para determinarmos os valores de módulo de elasticidade e dureza dos vidros, foram realizados testes de indentação instrumentada no Laboratório de Propriedades Nanomecânicas do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná (Labnano/Defis/UFPR), com o equipamento NanoIndenter XP, fabricado pela MTS Systems. Nos ensaios utilizou-se uma carga máxima de 400 mN, em 12 ciclos de carregamento/descarregamento; Em cada amostra foram realizados ensaios distribuídos em uma matriz 5x5 com distancia entre as indentações de 100 μm utilizando uma ponta do tipo Berkovich com tempo de aplicação de 10 segundos em cada. Os valores de módulo de elasticidade e dureza foram determinados pelo método de Oliver e Pharr (OLIVER, PHARR, 1992). Não houve correção do drift térmico devido à nucleação de trincas sob o indentador que induz a um falso drift.

A sílica amorfa foi utilizada para calibração, cujos valores da dureza, $H = 9$ GPa e módulo de elasticidade, $E = 72$ GPa são conhecidos na literatura. Utilizamos o programa TestWorks® 4 da MTS Systems Corporation para obter os valores de dureza e módulo de elasticidade. Para se evitar erros na determinação da área da ponta Berkovich, considerou-se apenas os valores de E e H medidos em profundidades maiores que 100 nm.

3.5 – DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As análises de difração de raios X foram realizadas no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-Labmu) da Universidade Estadual de Ponta Grossa, utilizando-se um difratômetro da marca Rigaku (modelo Ultima IV), com radiação de $\text{CuK}\alpha$, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA em geometria Bragg-Brentano. Os ensaios foram realizados no modo contínuo com velocidade de $2^\circ/\text{min}$ ou $0,5^\circ/\text{min}$ com passo de $0,02^\circ$ e no intervalo de $2\theta =$ de 10° a 80° .

3.6 - ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os espectros de Raman foram obtidos em um Espectroscópio Raman com microscopia ótica de precisão modelo Senterra da Bruker. Foi utilizada uma abertura

de 25 μ m, objetiva de 20x, tempo de 30 segundos com um intervalo espectral de 400 a 4500 cm^{-1} com adição de 5 espectros.

3.7 – ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Logo que as amostras eram retiradas da solução de SBF eram levadas para as análises de FTIR. As mesmas foram todas realizadas no C-Labmu da Universidade Estadual de Ponta Grossa utilizando um equipamento da Shimadzu, modelo IR Prestige 21. Foi utilizado o modo de análise de reflexão, com número de scans igual a 64, resolução de 4 cm^{-1} , entre a faixa de 400 a 4000 cm^{-1} .

3.8 – MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA

Foram utilizados os equipamentos Vega3 e Mira3 ambos da TESCAN do C-Labmu da Universidade Estadual de Ponta Grossa. Para obter as imagens foi necessário que as amostras recebessem um recobrimento metálico de filme com Paládio e Ouro a fim de tornar sua superfície condutora para o feixe de elétrons; o mesmo foi realizado por 120 segundos com uma corrente de 15 mA com uma voltagem de 20kV. As medidas foram realizadas até 5 horas após as amostras serem retiradas da solução de SBF. Realizamos ainda no mesmo equipamento as medidas de EDS, onde é necessário acoplar um acessório no microscópio, e dessa forma obtemos o espectro com os elementos presentes na amostra.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

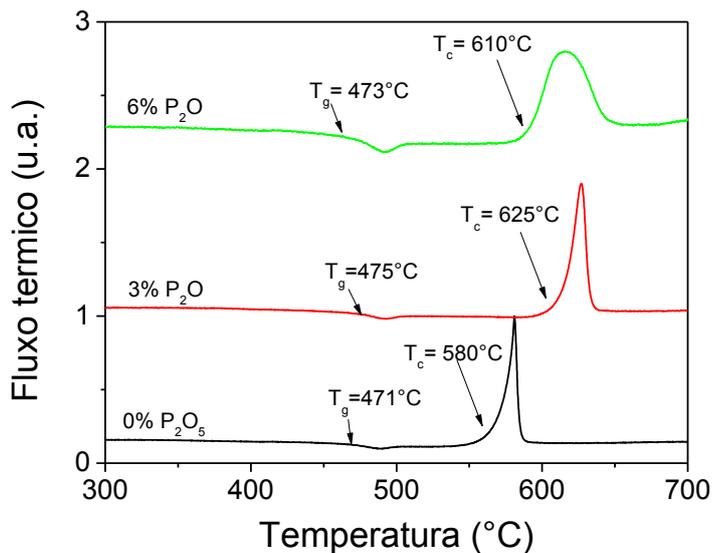
Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir das técnicas de caracterização para os vidros e vitrocerâmicas.

4.1 - VIDROS

4.1.1 Calorimetria diferencial de varredura

A figura 20 apresenta as curvas de DSC obtidos para os vidros estudados. Determinamos o valor da T_g através da intersecção do prolongamento das retas correspondentes à transição vítrea.

Figura 20 – Gráficos de DSC encontrados para cada vidro do lote 2. As temperaturas de transição vítrea (T_g) estão indicadas por setas.



Fonte: a autora.

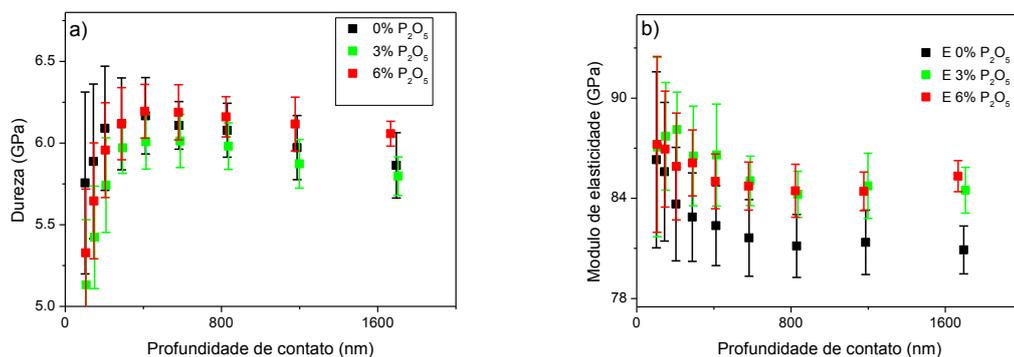
A temperatura de transição vítrea não varia em função da quantidade de P_2O_5 . Entretanto, o início da temperatura de cristalização é afetada com o aumento da concentração de fósforo. Pode-se observar que o pico da temperatura de cristalização para o vidro sem fósforo é $\sim 580^\circ\text{C}$. A adição de 3% de P_2O_5 ocasiona um aumento na temperatura máxima de cristalização para 625°C . O aumento para 6% de P_2O_5 provoca o surgimento de 2 picos de cristalização, um em $\sim 625^\circ\text{C}$ e outro em uma temperatura um pouco menor, em $\sim 610^\circ\text{C}$, revelando a existência da

cristalização em 2 fases. A partir dessas informações definimos a temperatura onde ocorre o início da cristalização (em 560°C) como a temperatura dos tratamentos térmicos, uma vez que a cristalização destes vidros é muito rápida. Os valores obtidos de T_g estão de acordo com a literatura. Em Kalinina, Filipovich e Fokin (1980) foi encontrado um valor de T_g para o vidro $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ próximo de 470°C. Em Ziemath (1990) foram obtidos valores de T_g para o mesmo vidro que variavam de 461 a 484°C, sendo assim muito próximas para as amostras estudadas.

4.1.2 Dureza e Módulo de elasticidade

Na Figura 21 é ilustrado os gráficos que tratam da variação do módulo de elasticidade e da dureza em função da profundidade de contato.

Figura 21 – Perfis para os vidros do sistema $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$: a) dureza; b) módulo elástico.



Fonte: a autora.

A dureza medida na maior profundidade de contato não varia em função da concentração de P_2O_5 para os vidros estudados. Os valores são iguais dentro do erro experimental e é $\sim 6,0$ GPa. Em Li, (2010) foi obtido o valor de $7,5 \pm 0,5$ GPa para o vidro 45S5[®]. Os valores de dureza são menores em pequenas profundidades devido ao tempo no preparo da superfície do vidro através do polimento e o tempo de realização das medidas de indentação instrumentada. Ocorre uma reação da superfície do vidro com a umidade existente no ar, formando uma camada hidratada composta de carbonatos e hidróxidos de Na e Ca que possuem uma dureza menor que a do vidro.

É possível visualizar que o módulo de elasticidade aumenta ligeiramente com a adição de fósforo, de 81 GPa para 85 GPa, provavelmente devido à mudança estrutural do vidro com a adição de P. Dessa forma valores médios encontrados de módulo de elasticidade para o osso humano (entre 20 e 40 GPa) (NINOMI, 2003) apresentam uma grande diferença dos valores encontrados.

4.1.3 Espectroscopia Raman

As deconvoluções para os vidros foram obtidas utilizando os valores descritos na tabela 6. Uma característica dos biovidros que resulta da presença de modificadores de rede na sua estrutura que tem por necessidade manter o balanço de cargas quebrando a integridade da rede de silicato e formar ligações fracas com oxigênios terminais. A fragmentação da rede permite a dissolução parcial do vidro nos fluidos fisiológicos, ou seja, a solução de SBF inicia uma série de reações na superfície do vidro. A rede do vidro se constitui de tetraedros SiO_4 ligados entre si em vértices por oxigênios de ligação (BO) (Figura 22). Modificadores de rede tais como Na_2O , CaO e K_2O quebram as conexões e seus cátions e se ligam aos oxigênios da extremidade do tetraedro, os quais deixaram de se ligar a dois átomos vizinhos de Si, sendo dessa forma chamados de oxigênios não ligantes (NBO) (KWIATKOWSKA; SUCHANEK; RAJCHEL, 2011).

As principais características dos espectros de Raman para o vidro silicato são as bandas associadas a vibrações de estiramento assimétrica e simétrica da rede de sílica na região $850\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ e as bandas atribuídas ao modo de flexão ao redor e abaixo de 600 cm^{-1} . No trabalho de Brow (2000) é descrito que a região compreendida entre $970\text{ a }1050\text{ cm}^{-1}$ corresponde ao estiramento das ligações de fósforo. Os picos a seguir foram indexados a partir de Kwiatkowska, Suchanek, Rajchel, 2011 e Manara, Grandjean e Neuville, 2009 e Brow, 2000.

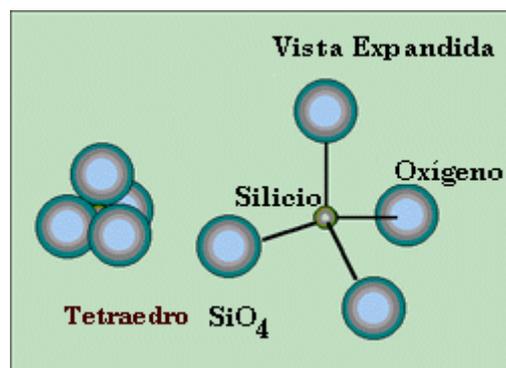
Tabela 5 – Picos utilizados na deconvolução das gaussianas.

Deslocamento Raman (cm^{-1})	Atribuição
860	Q^0
898	Q^1
935	Q^2
960	Estiramento de SiO_2
972	Estiramento de P-O-P
1008	Estiramento de P_2O_5
1035	BO em SiO_4
1063	Q^4
1095	Q^3

Fonte: Kwiatkowska, Suchanek, Rajchel, 2011; Manara, Grandjean e Neuville, 2009; Brow, 2000 .

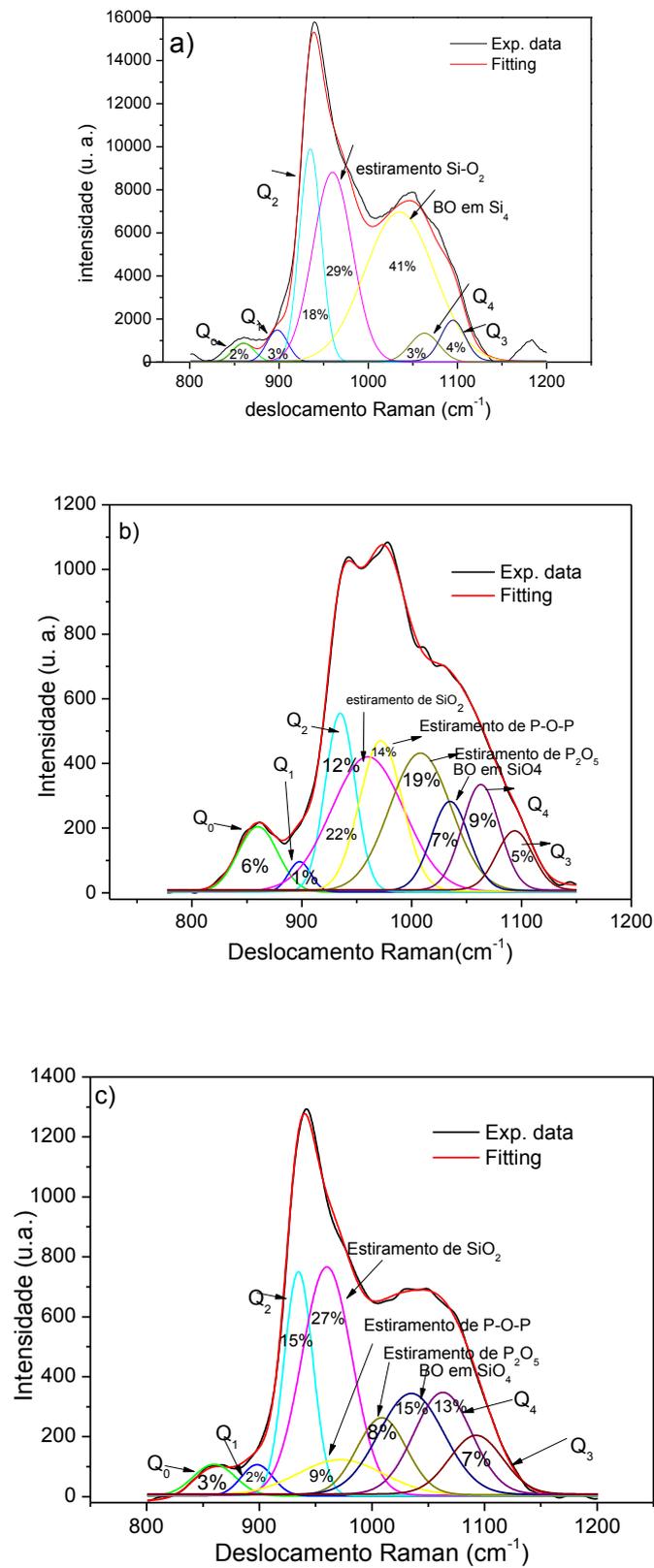
A notação Q_n nos expressa a concentração de ligação de oxigênios por tetraedro, variando o valor do índice n. Um tetraedro que está totalmente ligado na rede através de quatro átomos de oxigênio é representado como Q_4 , enquanto um tetraedro isolado sem oxigênios ligados é representado como uma unidade Q_0 . Portanto o n é de forma geral igual o número de átomos de oxigênio ligados em um dado tetraedro de SiO_2 . Determinando as concentrações de cada uma das cinco possíveis unidades de Q_n é possível caracterizar, a conectividade da estrutura.

Figura 22 – Vista de um tetraedro de silício e sua vista expandida, respectivamente. Esta estrutura é constituída por quatro íons de oxigênio circundantes para um íon de silício muito menor.



Fonte: a autora.

Figura 23 - Espectro Raman e sua deconvolução para os vidros: a) $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$; b) $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + 3\% \text{P}_2\text{O}_5$; c) $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + 6\% \text{P}_2\text{O}_5$



Fonte: a autora.

Podemos perceber na figura 23a) que as maiores contribuições são dos picos em 960 cm^{-1} e em 1035 cm^{-1} ; esses picos estão na região em que ocorrem as bandas na faixa de frequência atribuídas as unidades de SiO_2 com dois oxigênios não ligantes (Q_2). Para a Figura 23b) e 23c) a maior contribuição é devido as bandas localizadas em 970 cm^{-1} atribuídas ao estiramento de P-O-P. Os resultados obtidos por Ervino (1990), são muito próximos, uma vez que ele utilizou 6 gaussianas para ajustar o espectro do vidro $2\text{Na}_2\text{O}.1\text{CaO}.3\text{SiO}_2$.

Tabela 6 – Distribuição das espécies Q_n presentes no vidro $2\text{Na}_2\text{O}.1\text{CaO}.3\text{SiO}_2$ calculados a partir da deconvolução dos espectros Raman.

Vidro	Q_1	Q_2	Q_3	Q_4
0% P_2O_5	11%	64%	14%	11%
3% P_2O_5	7%	44%	18%	30%
6% P_2O_5	6%	40%	19%	35%

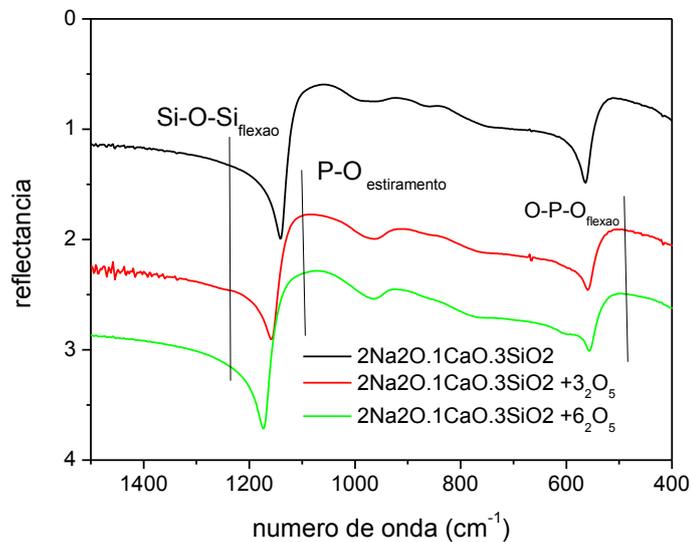
Fonte: a autora.

Através da tabela 6 podemos ver que de uma forma geral que a coordenação Q_2 está presente em maior quantidade para as três composições de vidros, o que é esperado através de um modelo simples de conectividade da rede envolvendo o Na, Ca, Si e O (SHELBY, 2005, p.84). As concentrações de coordenações Q_1 e Q_3 deveriam ser iguais para o vidro sem P_2O_5 devido ao balanço de carga e não deveria ser observada nenhuma coordenação Q_4 , o qual aumenta com a concentração de P_2O_5 . Observa-se que com o aumento da concentração de P_2O_5 , ocorre uma diminuição da concentração da coordenação Q_1 e um aumento da coordenação Q_3 . Em qualquer concentração de P_2O_5 , Q_2 possui a maior concentração quando comparado com os outros modos de vibração. Esses fatores se devem à mudança do P na estrutura do vidro.

4.1.4 Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

O gráfico da Figura 23 ilustra os espectros de infravermelho para as três composições de vidro.

Figura 24 - Gráfico de reflectancia em função do número de onda obtido para os vidros do sistema de vidros $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$



Fonte: a autora.

Podemos ver que não houve mudança significativa no espectro de infravermelho para as três composições de vidro. Na tabela a seguir apresenta-se os números de onda com as bandas referentes ao vidro $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$.

Tabela 7 - Dados utilizados para indexação das bandas referentes ao vidro $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$.

Tipo de vibração molecular	Número de onda (cm^{-1})
Si-O-Si flexão	1250
P-O estiramento	1100
O-P-O flexão	490

Fonte: a autora.

Visualizamos a partir da Tabela 7 a banda localizada em 1250 cm^{-1} está de acordo com Peitl (2001) que nos mostra que a região compreendida entre $450\text{-}4515 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a flexão de Si-O-Si. Considerando agora os vidros com fósforo, Daguano (2013) atribui a banda localizada em 1100 cm^{-1} ao estiramento das ligações P-O; finalmente em 490 cm^{-1} , Koustoupoulos atribui esta vibração molecular a flexão das ligações de O-P-O, que estão compreendidas na região entre $472\text{-}602 \text{ cm}^{-1}$.

4.1.5 Composição Química dos vidros

A composição elementar dos vidros foi determinada por espectroscopia de raios X utilizando a sonda de espectroscopia de energia dispersiva do microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (FEG), com energia de 20kV no MIRA 3 LMH/Tescan (Tabela 8).

Tabela 8 - porcentagem atômica obtida através do EDS para os vidros e os valores teóricos em porcentagem atômica para cada elemento de cada vidro. Todas as composições estão em % atômica.

Vidros	Na	O	Si	Ca	P
Vidros					
$2\text{Na}_2\text{O}.1\text{CaO}.3\text{SiO}_2$	23,21	53,04	17,69	6,05	
$2\text{Na}_2\text{O}.1\text{CaO}.3\text{SiO}_2+3$ % P_2O_5	22,46	53,65	17,42	5,59	0,78
$2\text{Na}_2\text{O}.1\text{CaO}.3\text{SiO}_2+6$ % P_2O_5	21,76	54,25	16,77	5,49	1,74
Valores teóricos					
$2\text{Na}_2\text{O}.1\text{CaO}.3\text{SiO}_2$	23	52	17	5	
$2\text{Na}_2\text{O}.1\text{CaO}.3\text{SiO}_2+3$ % P_2O_5	22	53	17	5	0,8
$2\text{Na}_2\text{O}.1\text{CaO}.3\text{SiO}_2+6$ % P_2O_5	22	54	16,5	5,5	1,7

Fonte: a autora.

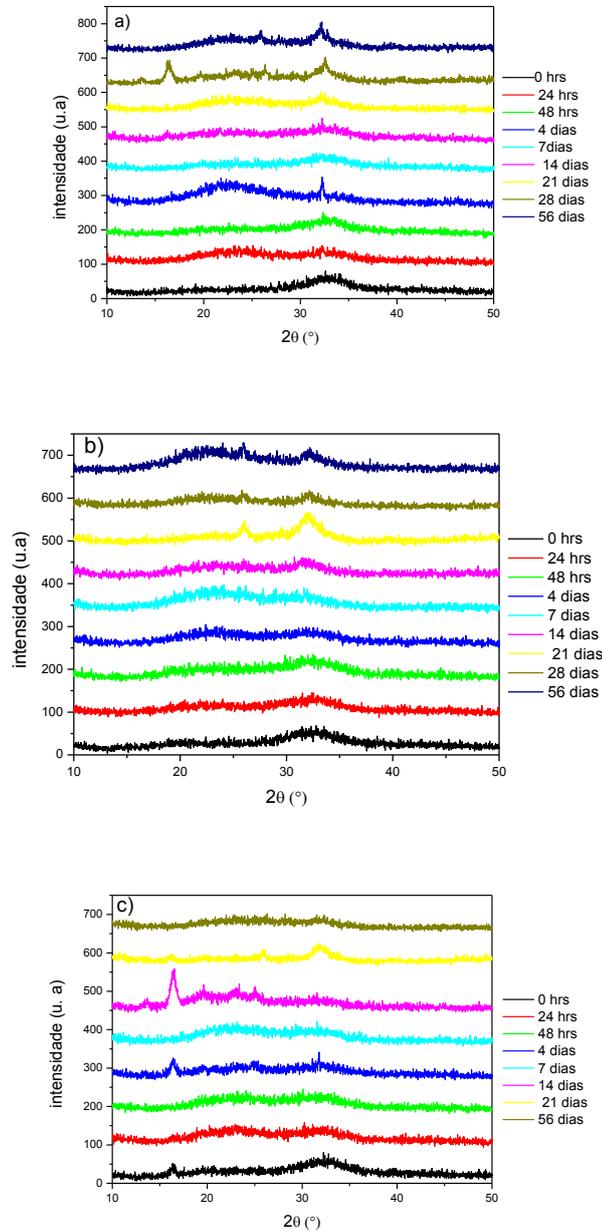
Todos os valores para os vidros do segundo lote se aproximam bastante dos valores teóricos.

4.2 - BIOATIVIDADE

4.2.1 Difração de raios X

As análises foram realizadas após a retirada das amostras de vidro da solução SBF a fim de verificar a presença da camada de hidroxicarbonato de apatita. As análises foram feitas a fim de estabelecer uma comparação com as ficha cristalográfica da hidroxiapatita (VESELINOVIC et al, 2010).

Figura 25 - Difratogramas obtidos logo após a retirada das amostras da solução SBF ao final de cada período: a) $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ com 0% de P_2O_5 ; b) $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ com 3% de P_2O_5 ; c) $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ com 6% de P_2O_5 .



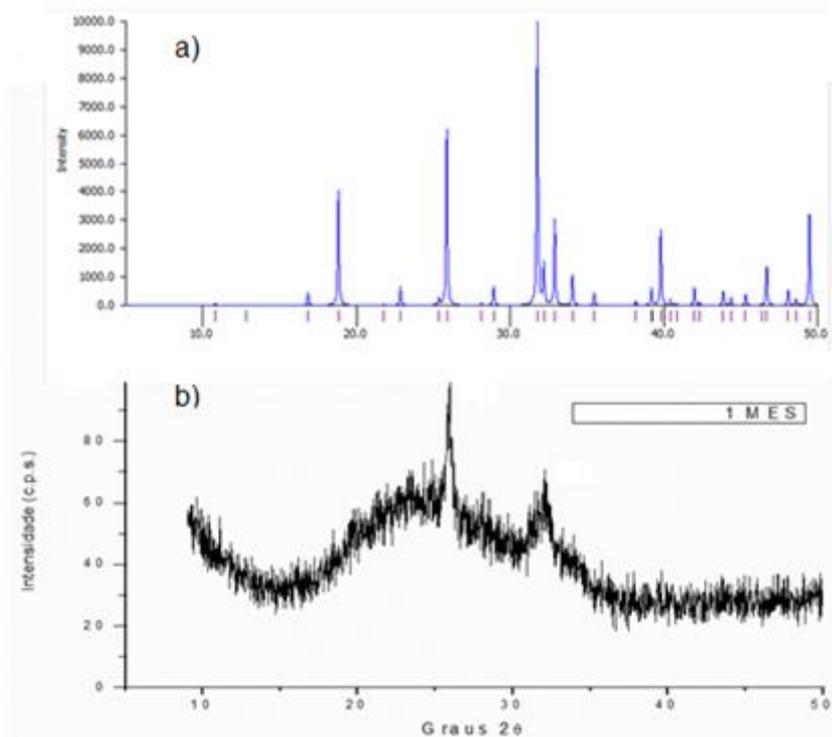
Fonte: a autora.

Na fase cristalina da figura 25a) podemos visualizar que a amostra de vidro sem ser imersa em SBF possui apenas picos largos devido aos primeiros átomos vizinhos. É possível identificar um pico na amostra que ficou imersa na solução de SBF após 4 dias. Esse pico está localizado aproximadamente em 32° que corresponde ao pico mais intenso da hidroxiapatita, como pode ser visto na figura 26a. Entretanto, como a HCA não foi identificada pela técnica de espectroscopia do

infravermelho para essas amostras, de modo que atribuímos esse pico a uma provável camada formada da reação da superfície do vidro com umidade atmosférica. Após 28 dias é possível visualizar além deste pico em 32° o aparecimento de um em 16° e um em 26° que é um dos picos mais intensos da hidroxiapatita. E finalmente após 56 dias podemos visualizar os picos em 32° e 26°. Na Figura 25b) temos o pico mais intenso a partir de 21 dias, em que aparece o pico mais intenso da hidroxiapatita (32°), e após 56 dias volta a aparecer este pico e mais um outro característico da hidroxiapatita, em 26°. Em 25c) logo nos chama a atenção um pico localizado aproximadamente em 16° na amostra que passou 4 dias imersa na solução de SBF, e o mesmo pode ser visto na amostra que passou 14 dias imerso em solução; e finalmente após 21 dias é possível identificar o pico em 32° e 25° característicos da hidroxiapatita (figura 26a).

Na Figura 26b) é apresentado um difratograma para uma amostra de vidro $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ com 6% de P_2O_5 que passou um mês imersa na solução de SBF e o difratograma para a hidroxiapatita pura (26a).

Figura 26- Difratogramas obtidos: a) Difratograma para a hidroxiapatita pura obtido pelo arquivo de informação cristalográfica (CIF); amostra que ficou imersa durante 1 mês da solução de SBF. Foi utilizado 0,5°/minuto.



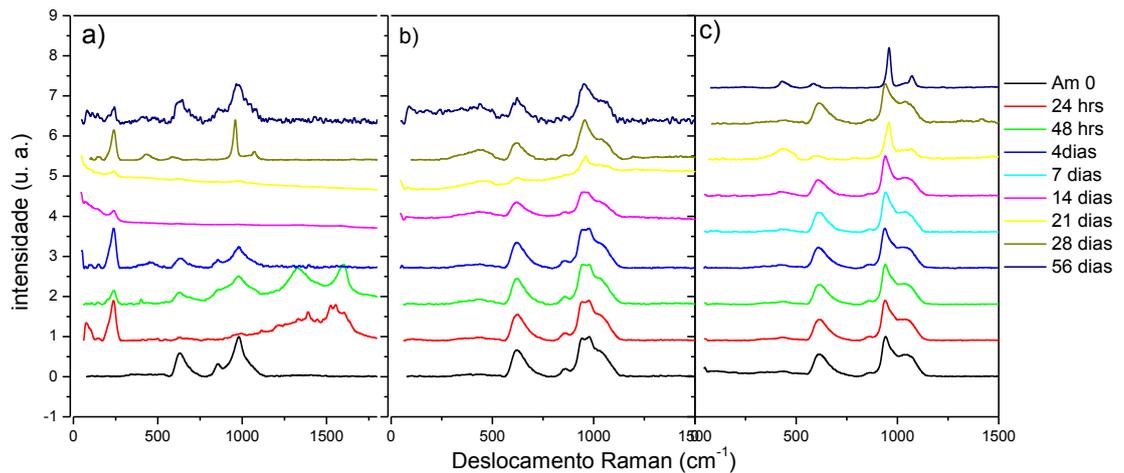
Fonte: a autora.

Fizemos medidas utilizando velocidade de varredura mais lenta, de $0,5^\circ/\text{mim}$ a fim de melhorarmos a resolução do difratograma, e novamente podemos visualizar os picos mais intensos do hidroxicarbonato de apatita na superfície do vidro.

4.2.2 Espectroscopia Raman

A Espectroscopia Raman foi realizada após a retirada das amostras da solução de SBF a fim de verificar a evolução do processo da formação da camada de hidroxicarbonato de apatita na superfície do vidro.

Figura 27 - Espectros Raman realizados logo após a retirada das amostras da solução SBF ao final de cada período: a) $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ com 0% de P_2O_5 ; b) $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ com 3% de P_2O_5 ; c) $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ com 6% de P_2O_5 .



Fonte: a autora.

Para comparar os picos encontrados utilizamos o trabalho de Koustoupoulos (2001), descritos na Tabela 9.

Tabela 9 - Deslocamentos Raman e seus modos vibracionais correspondentes para a hidroxiapatita.

Pico	Atribuição
1046, 1076	P-O estiramento
961	P-O estiramento
620, 588	P-O flexão
447, 433	P-O flexão

Fonte: Koustoupoulos, 2001.

Para o vidro com 0% em peso de P_2O_5 é visível alguns dos picos descritos na tabela 9 para as amostras retiradas da solução de SBF após 28 e 56 dias. Na amostra retirada após 28 dias é possível observar o pico mais intenso em 960 cm^{-1} referente ao estiramento de P-O. Para a amostra retirada da solução SBF após 56 dias é possível visualizar o pico já citado em 960 cm^{-1} e outro de intensidade menor em aproximadamente 630 cm^{-1} .

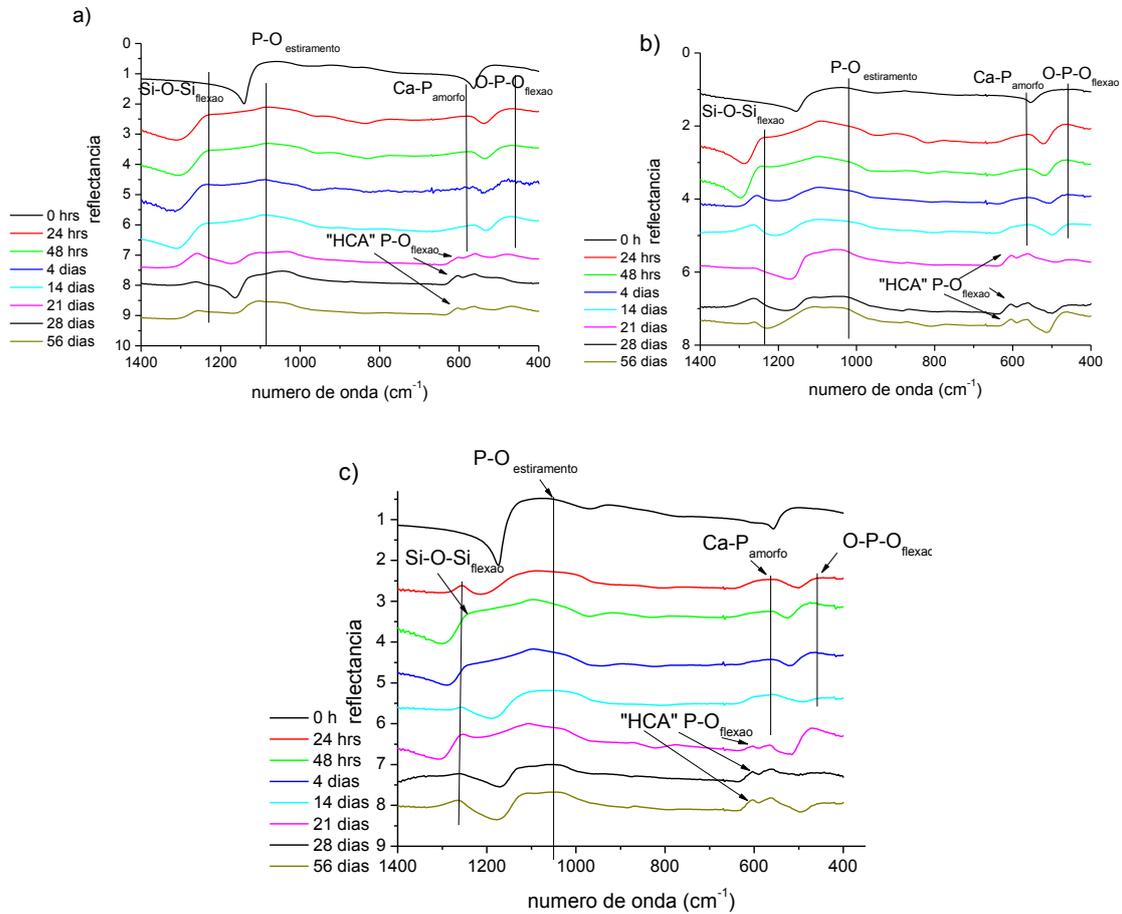
Nas amostras de vidro com 3% em peso de P_2O_5 podemos visualizar um comportamento diferente. Temos o pico intenso em 960 cm^{-1} e o pico em aproximadamente em 620 cm^{-1} referente a flexão de P-O.

Para os vidros com 6% em peso de P_2O_5 temos o pico intenso em 960 cm^{-1} , o pico em 620 cm^{-1} , e o aparecimento de um pico em aproximadamente 1050 cm^{-1} referente ao estiramento de P-O após 21 dias de imersão na solução de SBF.

4.2.3 Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os gráficos da Figura 28 representam os resultados de FTIR para avaliar a bioatividade obtida para as amostras de vidro com 0, 3 e 6% em peso de P_2O_5 em função do tempo de imersão em solução de SBF. Os picos foram indexados a partir de Daguano (2013), Koutsopoulos (2002) e Peitl (1996, 2001).

Figura 28 - Gráfico de FTIR de refletância em função do número de onda para os vidros: a) $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ com 0% de P_2O_5 ; b) $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ com 3% de P_2O_5 ; c) $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ com 6% de P_2O_5 .



Fonte: a autora.

Utilizamos os valores descritos na tabela 10 para comparar os picos observados.

Tabela 10 - Dados utilizados para indexação das bandas referentes ao sistema de vidros $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$.

Tipo de vibração molecular	Número de onda (cm^{-1})
Si-O-Si flexão	1250
P-O estiramento	1100
HCA flexão	600, 560
Ca-P amorfo	580
O-P-O flexão	490

Fonte: a autora.

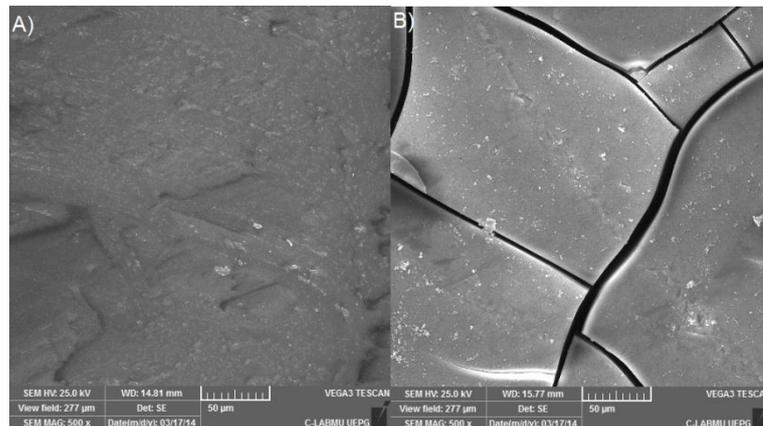
Temos uma banda localizada em 1250 cm^{-1} que está de acordo com Peitl (1996, 2001) que nos mostra que a região compreendida entre $450\text{-}4515 \text{ cm}^{-1}$

corresponde a flexão de Si-O-Si. Nos vidros com fósforo, em Daguano (2013) podemos atribuir a banda localizada em 1100 cm^{-1} ao estiramento das ligações P-O; e em 490 cm^{-1} Koustoupoulos (2001) atribui esta vibração molecular a flexão das ligações de O-P-O, que estão compreendidas na região entre $472\text{-}602\text{ cm}^{-1}$. Em todas as composições é possível visualizar que em 24 horas há o aparecimento de uma camada de cálcio amorfo na superfície do vidro, descrito por Daguano et al (2003) e Peitl (1996, 2001) devido à reação do mesmo com a solução de SBF que corresponde ao estágio IV da formação da camada de HCA; finalmente após 21 dias é possível visualizar os picos característicos de hidroxicarbonato de apatita (HENCH;1991, DAGUANO et al; 2013, PEITL; 1996, 2001).

4.2.4 Microscopia eletrônica

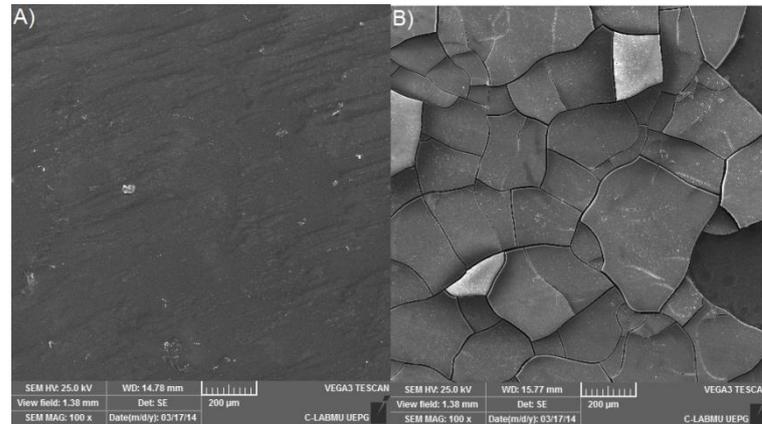
As figuras a seguir foram obtidas a partir da microscopia eletrônica de varredura (MEV). A seguir mostram alguns dos vidros do sistema $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ que foram submetidos à solução de SBF e a evolução da bioatividade nos vidros.

Figura 29 - Vidro $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ com 3% em peso de P_2O_5 : A) apenas o vidro; B) após 21 dias imerso em solução de SBF.



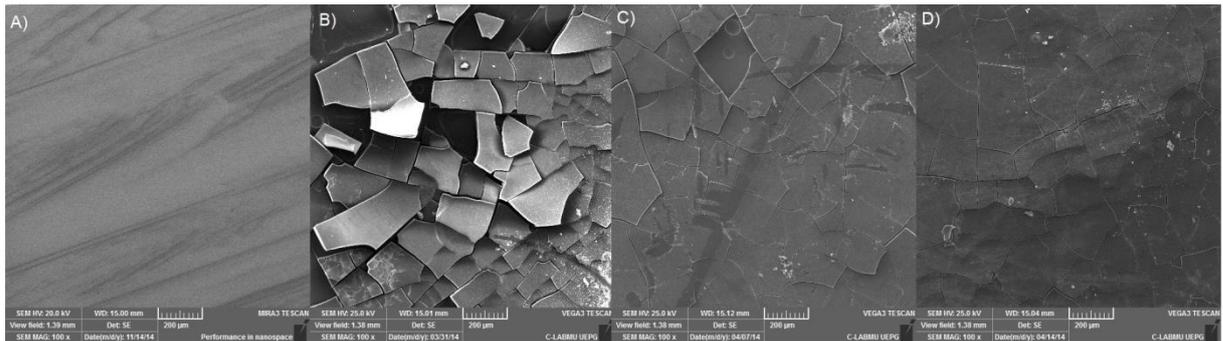
Fonte: a autora

Figura 30 - Vidro $2\text{Na}_2\text{O}.1\text{CaO}.3\text{SiO}_2$ com 3% em peso de P_2O_5 : A) apenas o vidro; B) após 21 dias imerso em solução de SBF.



Fonte: a autora

Figura 31 - Evolução do crescimento da camada de hidroxicarbonato de apatita no vidro $2\text{Na}_2\text{O}.1\text{CaO}.3\text{SiO}_2$ com 6% em peso de P_2O_5 : A) apenas o vidro; B) vidro retirado da solução SBF após 14 dias; C) vidro retirado da solução SBF após 21 dias; D) vidro retirado da solução SBF após 28 dias.



Fonte: a autora

Como referencias utilizamos as imagens obtidas por Asif et al (2014) que obtiveram imagens via microscopia eletrônica (SEM) para o biovidro 45S5®, e encontraram imagens semelhantes as nossas, com as placas de hidroxiapatita sobre a superfície do vidro.

4.3 - VITROCERÂMICAS

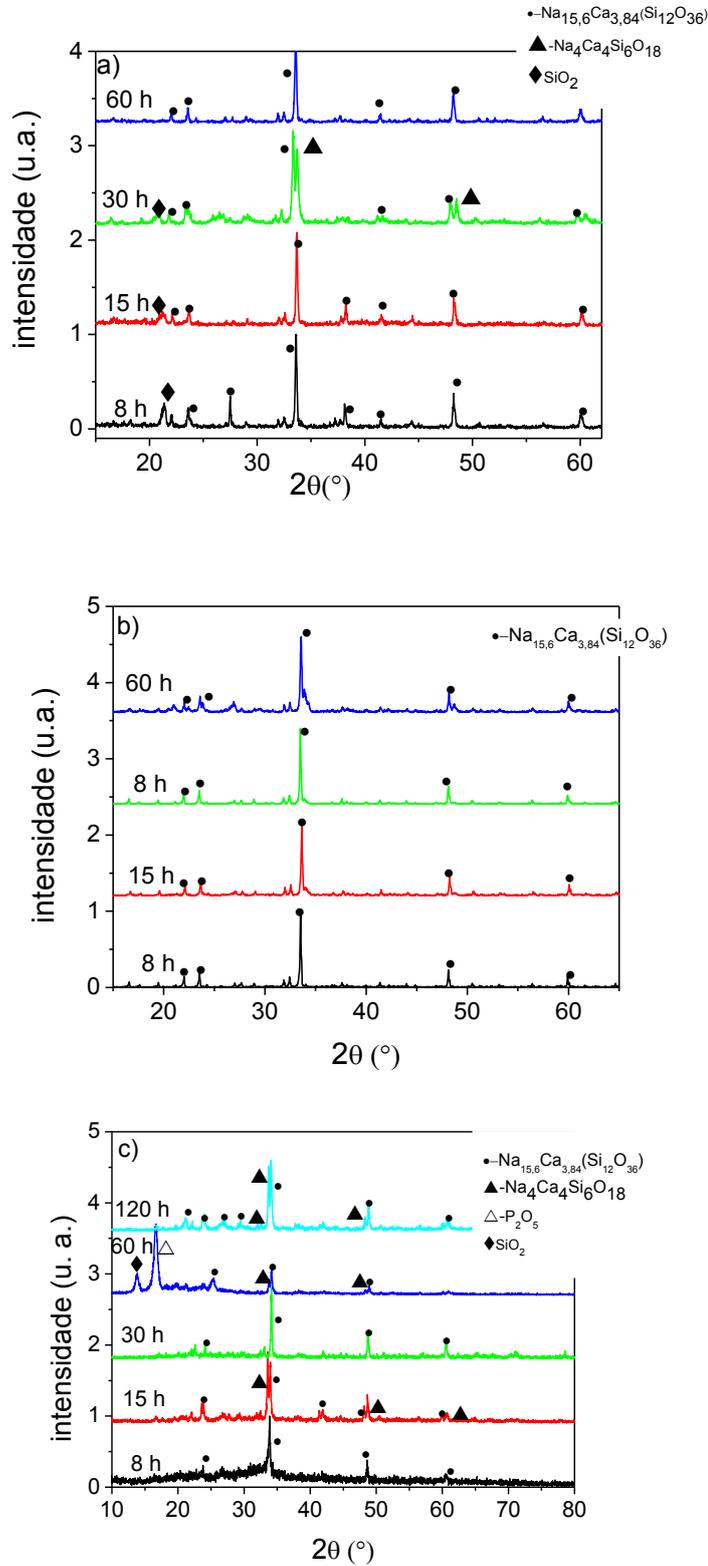
4.3.1 Caracterização de vitrocerâmicas

Difração de raios X

Realizamos tratamentos térmicos em diferentes intervalos de tempo (8, 15, 30, 60 e 120 horas) a fim de obtermos vitrocerâmicas com diferentes

microestruturas. As amostras receberam tratamento térmico a 560°C por esta ser a temperatura em que ocorre o início do pico de cristalização (Figura 20). Apenas as amostras com 6% de P_2O_5 sofreram tratamento térmico durante 120 horas porque ao contrário das outras composições (0% e 3% de P_2O_5) não apresentou cristalização total em 60 horas de tratamento térmico. Para identificarmos as fases presentes nas amostras cristalizadas utilizamos fichas JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), as quais possuem um banco de dados disponível para compararmos os difratogramas obtidos.

Figura 32 – Gráfico de DRX para as amostras de vidro que receberam tratamento térmico em 560°C em diferentes intervalos de tempo: a) $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$; b) $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ + 3% em peso de P_2O_5 ; c) $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ + 6% em peso de P_2O_5 .



Fonte: a autora.

Tabela 11 – Descrição dos vidros e as fases cristalinas observadas.

Vidro	Temperatura (°C)	Tempo	Fases encontradas
$2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$	560	8 horas	$\text{Na}_{15,6}\text{Ca}_{3,84}(\text{Si}_{12}\text{O}_{36})$ e SiO_2
		15 horas	$\text{Na}_{15,6}\text{Ca}_{3,84}(\text{Si}_{12}\text{O}_{36})$ e SiO_2
		30 horas	$\text{Na}_{15,6}\text{Ca}_{3,84}(\text{Si}_{12}\text{O}_{36})$, SiO_2 e $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{18}$
		60 horas	$\text{Na}_{15,6}\text{Ca}_{3,84}(\text{Si}_{12}\text{O}_{36})$
$2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + 3\% \text{P}_2\text{O}_5$	560	8 horas	$\text{Na}_{15,6}\text{Ca}_{3,84}(\text{Si}_{12}\text{O}_{36})$
		15 horas	$\text{Na}_{15,6}\text{Ca}_{3,84}(\text{Si}_{12}\text{O}_{36})$
		30 horas	$\text{Na}_{15,6}\text{Ca}_{3,84}(\text{Si}_{12}\text{O}_{36})$
		60 horas	$\text{Na}_{15,6}\text{Ca}_{3,84}(\text{Si}_{12}\text{O}_{36})$
$2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + 6\% \text{P}_2\text{O}_5$	560	8 horas	$\text{Na}_{15,6}\text{Ca}_{3,84}(\text{Si}_{12}\text{O}_{36})$, $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{18}$
		15 horas	$\text{Na}_{15,6}\text{Ca}_{3,84}(\text{Si}_{12}\text{O}_{36})$, $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{18}$
		30 horas	$\text{Na}_{15,6}\text{Ca}_{3,84}(\text{Si}_{12}\text{O}_{36})$
		60 horas	$\text{Na}_{15,6}\text{Ca}_{3,84}(\text{Si}_{12}\text{O}_{36})$, SiO_2 , P_2O_5 , $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{18}$
		120 horas	$\text{Na}_{15,6}\text{Ca}_{3,84}(\text{Si}_{12}\text{O}_{36})$, $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{18}$

Fonte: a autora.

Para os vidros $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ da figura 32a) predominantemente há a fase $\text{Na}_{15,6}\text{Ca}_{3,84}(\text{Si}_{12}\text{O}_{36})$ (Tabela 11) com o aparecimento de um pico relativo a sílica (SiO_2) nas amostras. A amostra que sofreu tratamento térmico por 30 horas além das fases cristalinas já citadas, podemos verificar o aparecimento de outra fase, a $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{18}$ (solução sólida) que também se trata de uma fase bioativa (PEITL; LA TORRE; HENCH,1996; PEITL et al, 2012). Podemos notar ainda que na amostra que recebeu tratamento térmico por 60 horas volta a aparecer apenas a fase cristalina $\text{Na}_{15,6}\text{Ca}_{3,84}(\text{Si}_{12}\text{O}_{36})$.

Nas amostras de vidro $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + 3\% \text{P}_2\text{O}_5$ (figura 32b) para todos os tratamentos térmicos observou-se a fase $\text{Na}_{15,6}\text{Ca}_{3,84}(\text{Si}_{12}\text{O}_{36})$. No vitrocerâmico $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + 6\% \text{P}_2\text{O}_5$ (figura 32c) que sofreu tratamento térmico durante 8 horas temos a presença da fase cristalina $\text{Na}_{15,6}\text{Ca}_{3,84}(\text{Si}_{12}\text{O}_{36})$. Para a amostra que recebeu tratamento térmico por 15 horas podemos perceber o aparecimento de mais picos, atribuídos à fase $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{18}$ (combeita). Para a amostra que recebeu tratamento térmico por 60 horas temos a presença das fases cristalinas: $\text{Na}_{15,6}\text{Ca}_{3,84}(\text{Si}_{12}\text{O}_{36})$, SiO_2 , P_2O_5 e $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{18}$. Para a amostra que recebeu tratamento térmico durante 120 horas temos a fase $\text{Na}_{15,6}\text{Ca}_{3,84}(\text{Si}_{12}\text{O}_{36})$ e $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{18}$, ambas bioativas. De forma geral a cristalização possibilitou o aparecimento de novas fases que possuem propriedades bioativas (PEITL; LA TORRE; HENCH,1996; PEITL et al, 2012).

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

A partir das imagens do MEV pudemos obter os mapas de composição para cada amostra. As figuras a seguir mostram os mapas para diferentes tratamentos térmicos para o vidro $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$.

Podemos visualizar nas figuras 33d) e 33c) que os elementos Si, O e Ca estão distribuídos de forma homogênea em toda a vitrocerâmica, exceto pelo elemento Na que não está concentrado nos poros do material. Este comportamento pode ser devido as fases presentes nas amostras ($\text{Na}_{15,6}\text{Ca}_{3,84}(\text{Si}_{12}\text{O}_{36})$, SiO_2 e $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{18}$). É interessante perceber que a amostra que passou por tratamento térmico por 8 horas não há poros.

Figura 33 - Mapa composicional das amostras de vidro $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ que sofreram tratamento térmico a 560°C : a) por 8 horas; b) 15 horas; c) 30 horas; d) 60 horas .

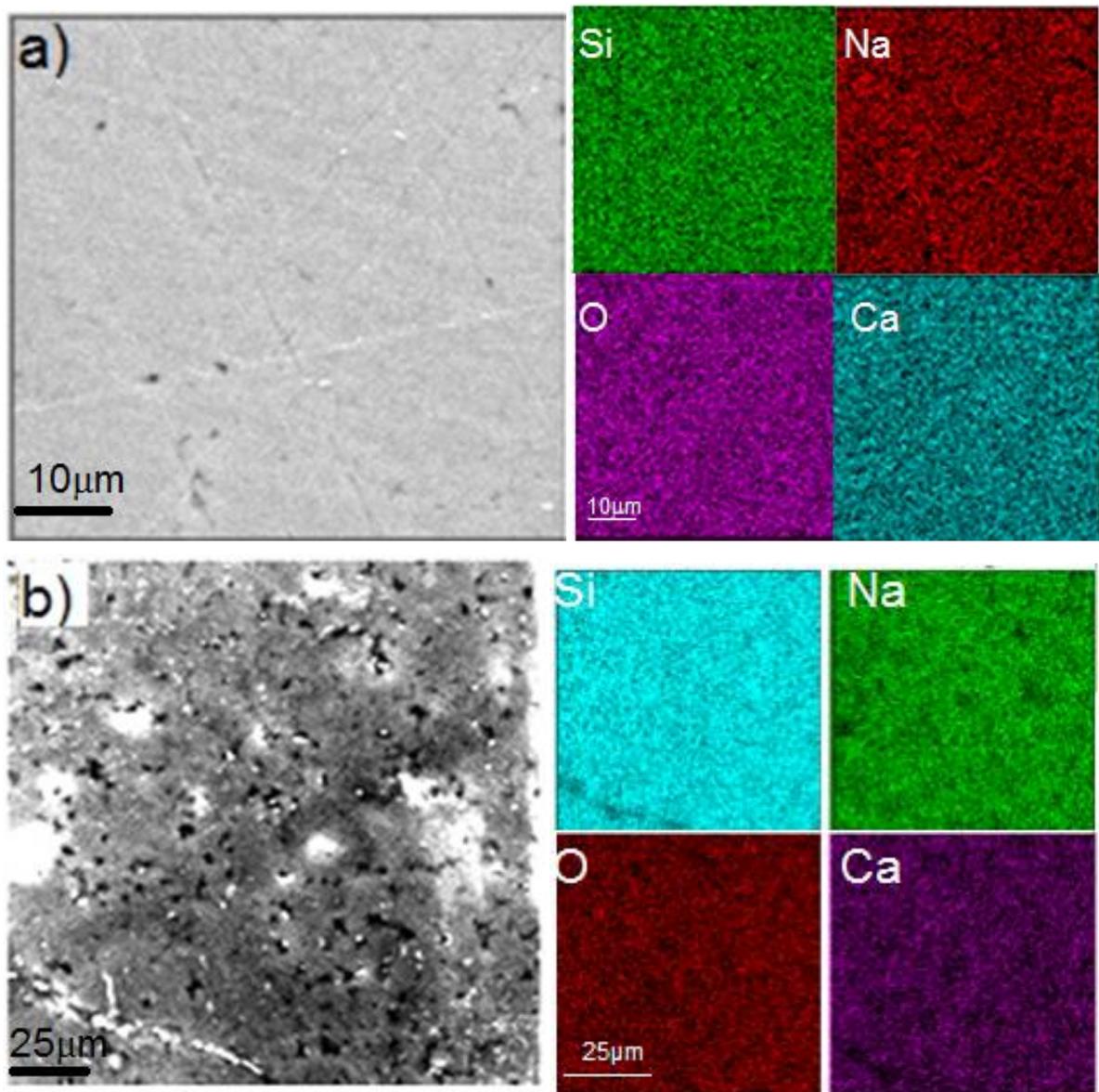
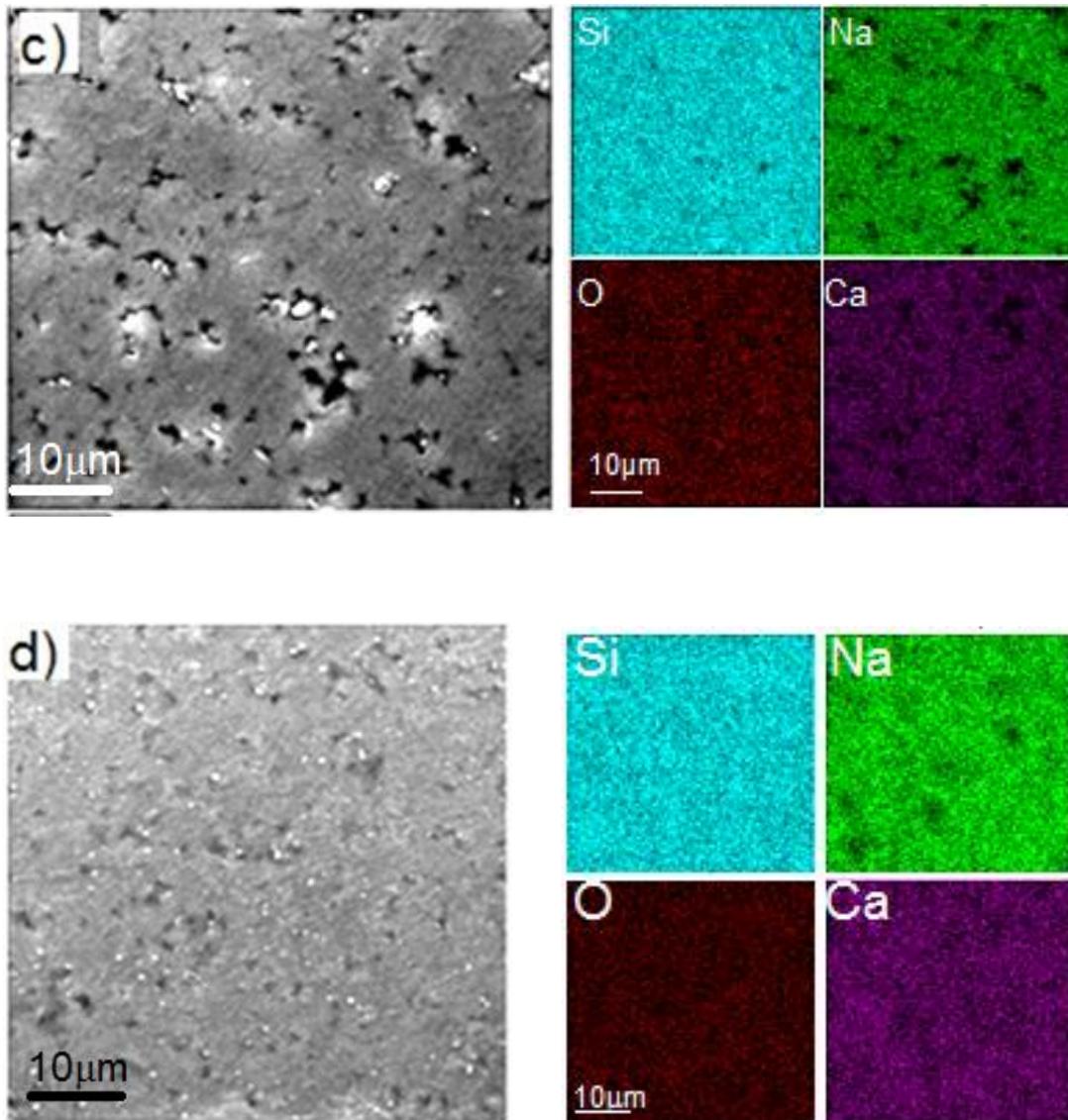


Figura 33 - Mapa composicional das amostras de vidro $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ que sofreram tratamento térmico a 560°C : a) por 8 horas; b) 15 horas; c) 30 horas; d) 60 horas . (Conclusão)



Fonte: a autora.

Para as figuras 33a) e 33b) todos os elementos estão distribuídos uniformemente na vitrocerâmica, sendo que as mesmas possuem as fases $\text{Na}_{15,6}\text{Ca}_{3,84}(\text{Si}_{12}\text{O}_{36})$, SiO_2 . A diminuição na concentração de Na nos poros das vitrocerâmicas pode ser confirmado através das imagens da figura 34a) 34c) onde pelo espectro em linha é possível visualizar o comportamento do mesmo.

Figura 34 - Espectro em linha do vidro $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ que passou por tratamento térmico a 560°C : a) por 8 horas; b) 15 horas; c) 30 horas; d) 60 horas.

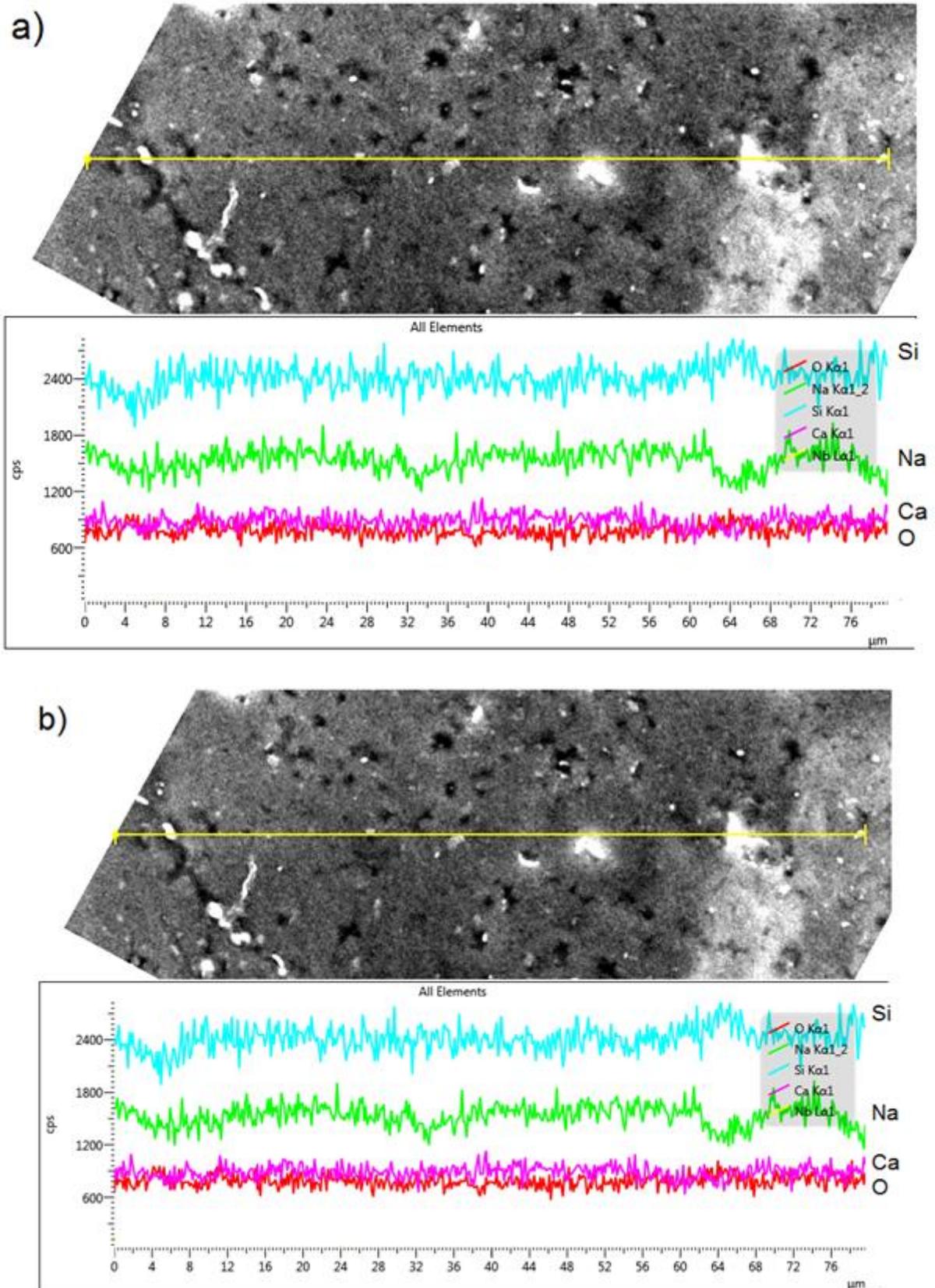
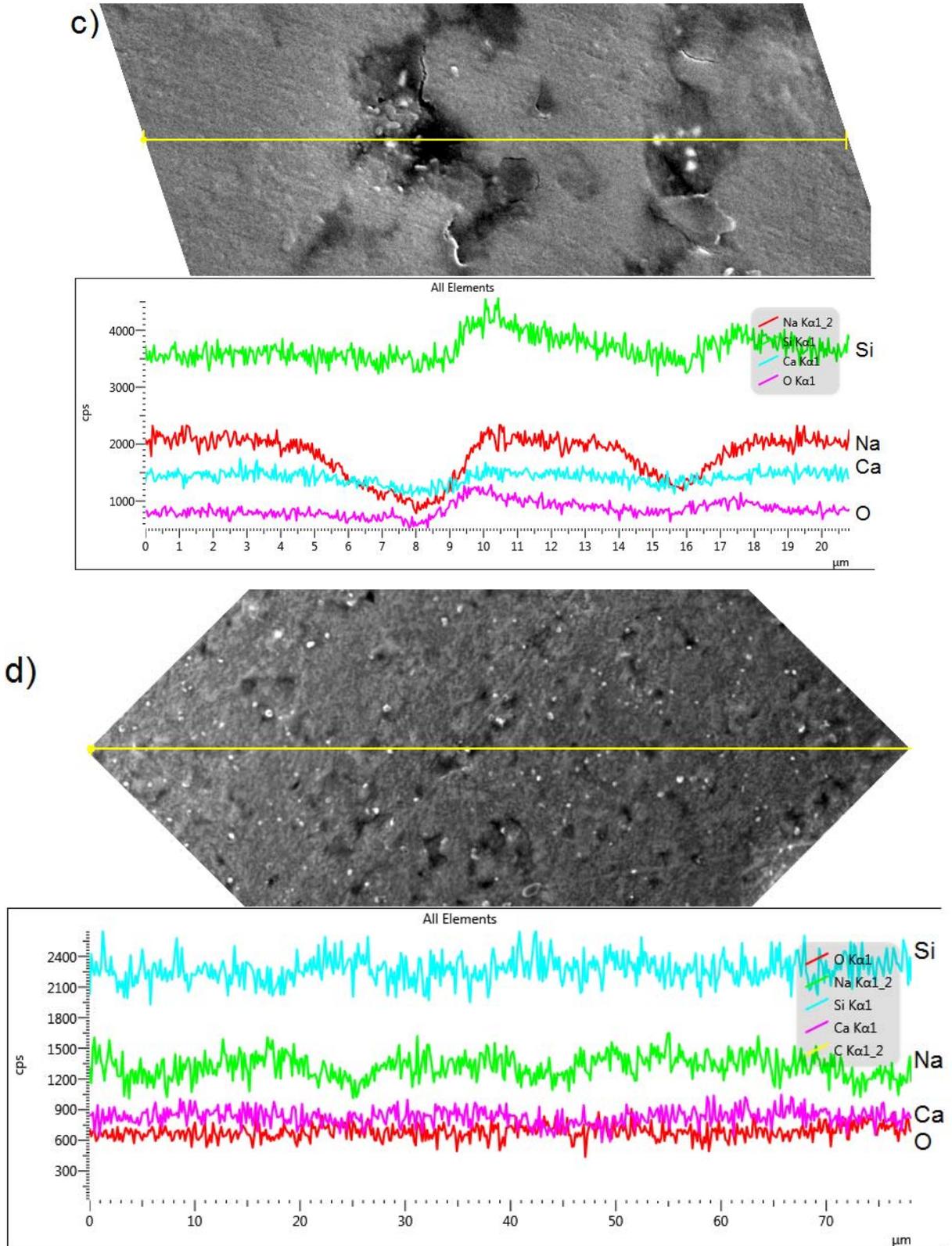


Figura 34 - Espectro em linha do vidro $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ que passou por tratamento térmico a 560°C : a) por 8 horas; b) 15 horas; c) 30 horas; d) 60 horas.

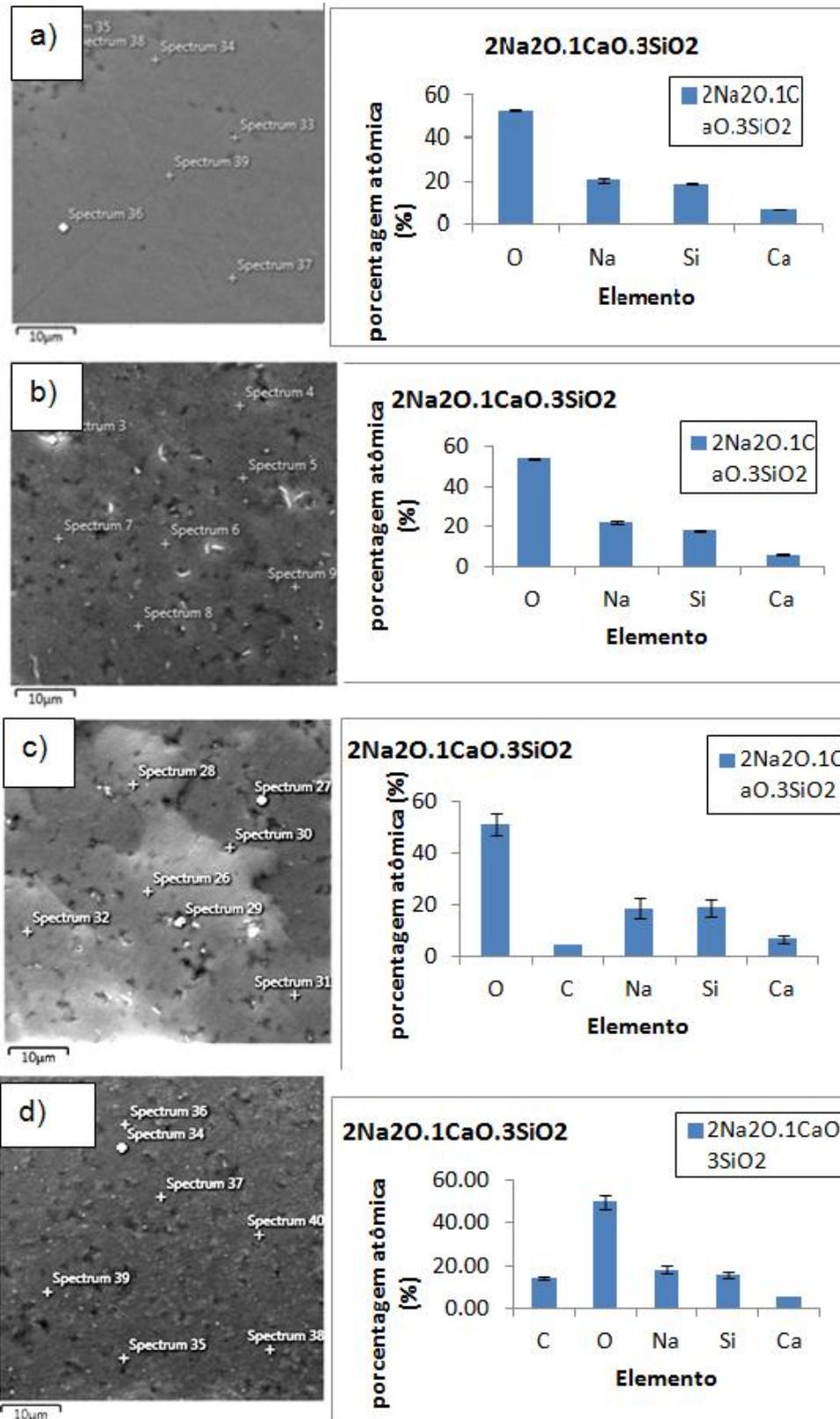
Conclusão.



Fonte: a autora.

Na figura 35 é ilustrado os pontos onde se realizou o espectro e seu respectivo valor médio da composição química. Nas figuras 35d) e 35c) notamos a presença do elemento carbono que apareceu provavelmente devido ao “degasing”, que é a formação de bolhas de gás quando o vidro ainda está se solidificando, proveniente dos pós precursores.

Figura 35 - Imagem mostrando os pontos onde foi realizado o espectro do vidro $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ que passou por tratamento térmico a 560°C e suas respectivas Composições em percentagem atômica de elementos: a) 8 horas; b) 15 horas; c) 30 horas; d) 60 horas.



Fonte: a autora

Na Figura 36 é ilustrado os mapas composicionais para as amostras de vitrocerâmicas do sistema $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + 3\% \text{P}_2\text{O}_5$. Agora é possível ver a formação dos cristais na matriz vítrea. Na figura 35d) o Ca está concentrado nas bordas do cristal, enquanto os outros elementos estão distribuídos uniformemente. Na figura 36c) este comportamento não é tão evidente, mas para as figuras 36b) e 36a) podemos novamente visualizar o Ca concentrado no centro e nas bordas do cristal.

Figura 36 - Mapa composicional das amostras de vidro $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + 3\% \text{P}_2\text{O}_5$ que passou por tratamento térmico a 560°C : a) por 8 horas; b) 15 horas; c) 30 horas; d) 60 horas.

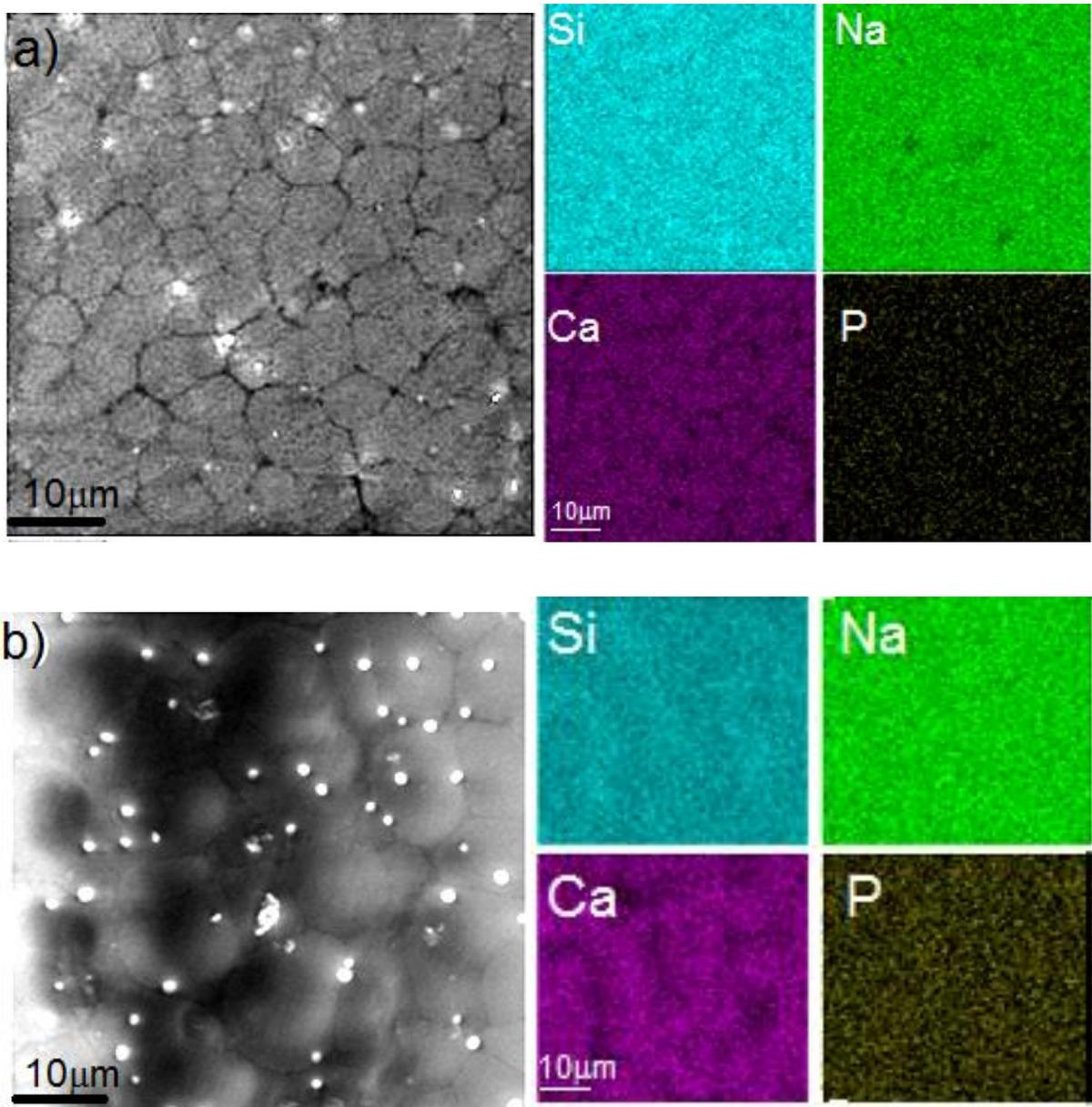
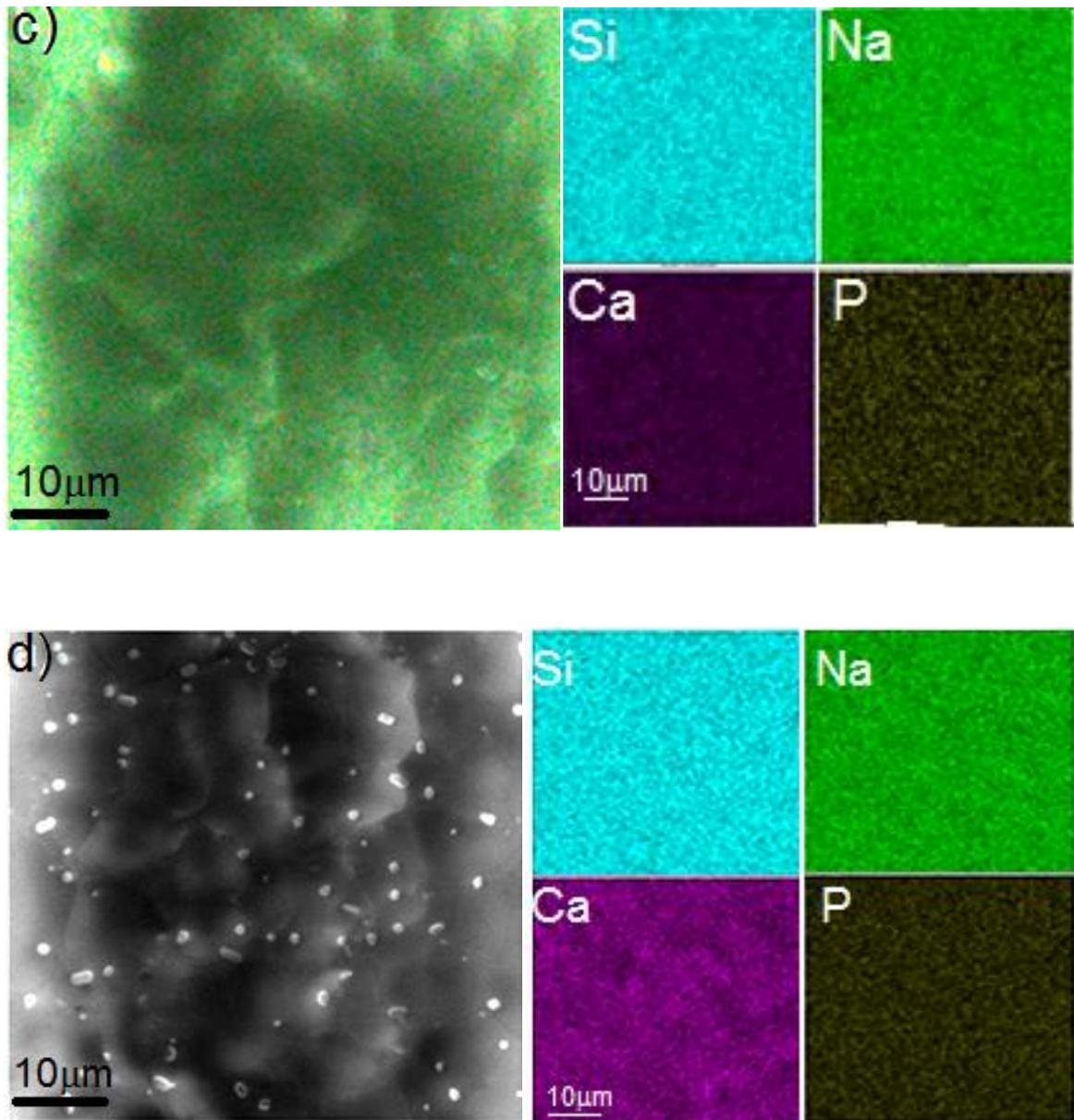


Figura 36 - Mapa composicional das amostras de vidro $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + 3\% \text{P}_2\text{O}_5$ que passou por tratamento térmico a 560°C : a) por 8 horas; b) 15 horas; c) 30 horas; d) 60 horas.
Conclusão.



Fonte: a autora

Novamente este comportamento é confirmado com os espectros em linha da figura 37. Nas figura 37c) podemos ver que o Ca tem um aumento na borda do cristal e sofre uma diminuição onde se encontra apenas o vidro; na figura 37a) este efeito não é tão claro, porém novamente podemos ver o aumento do elemento Ca nas bordas do cristal.

Figura 37 - Espectro em linha do vidro $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + 3\% \text{P}_2\text{O}_5$ que passou por tratamento térmico a 560°C : a) por 8 horas; b) 15 horas; c) 30 horas; d) 60 horas.

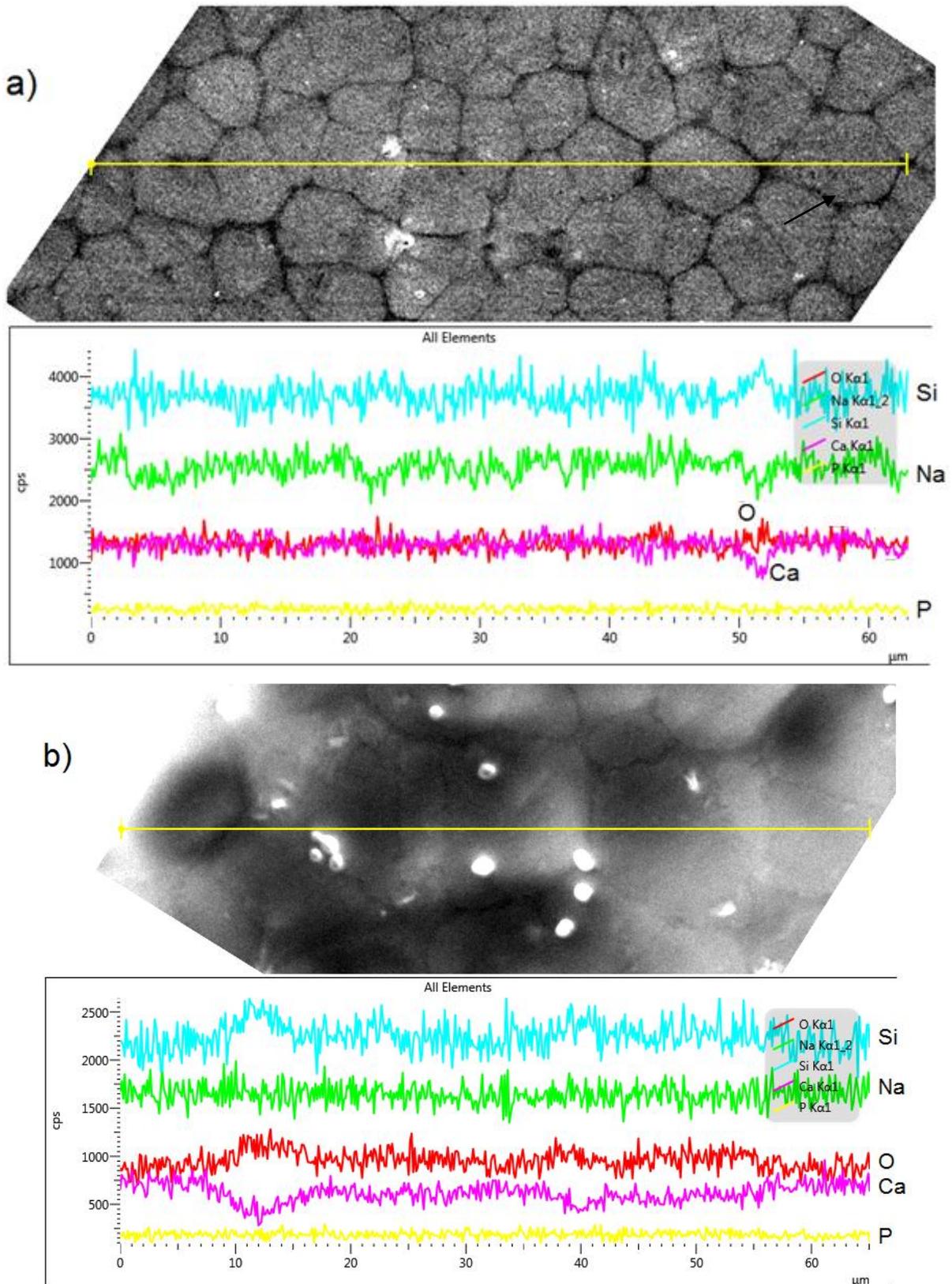
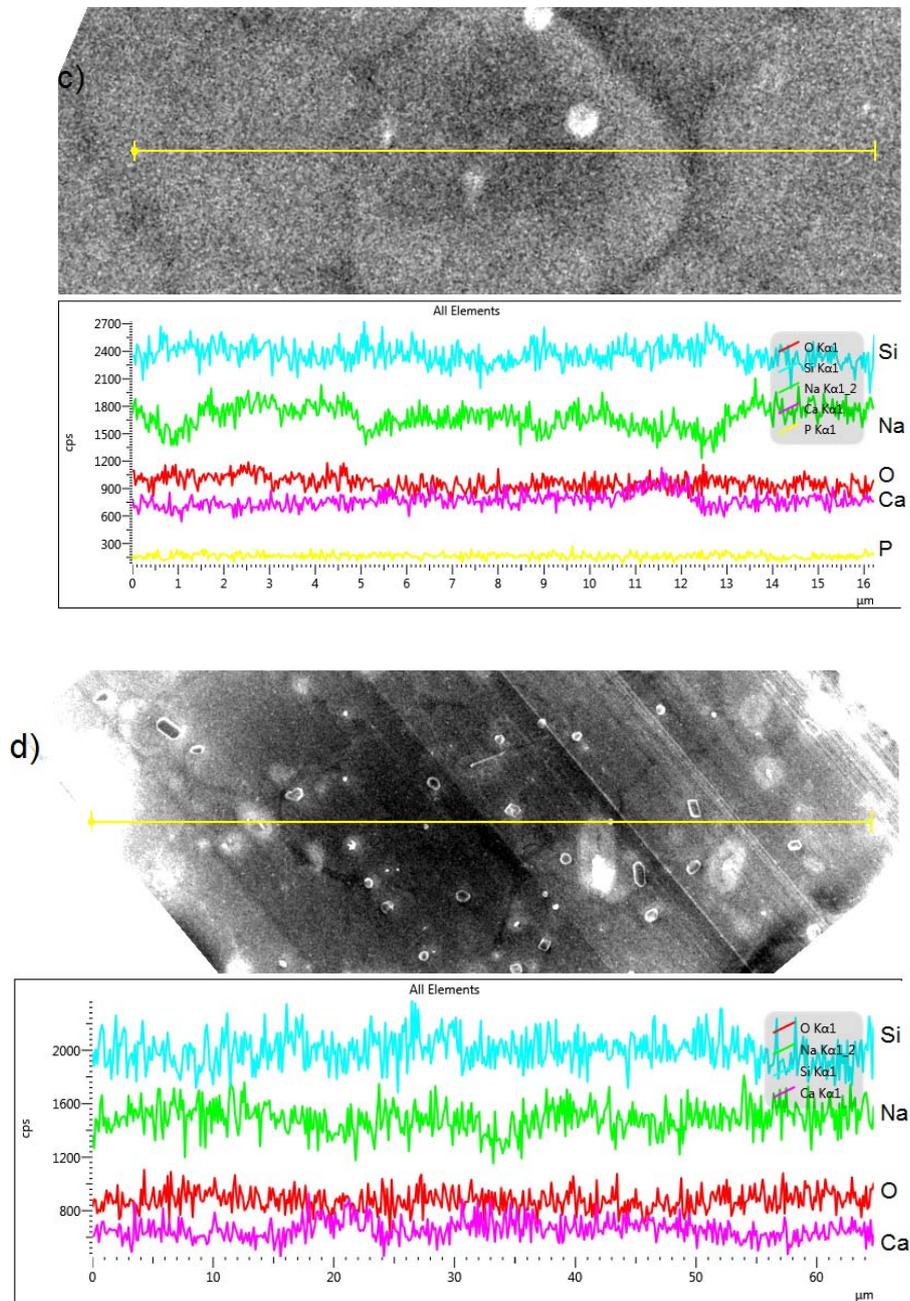


Figura 37 - Espectro em linha do vidro $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + 3\% \text{P}_2\text{O}_5$ que passou por tratamento térmico a 560°C : a) por 8 horas; b) 15 horas; c) 30 horas; d) 60 horas.

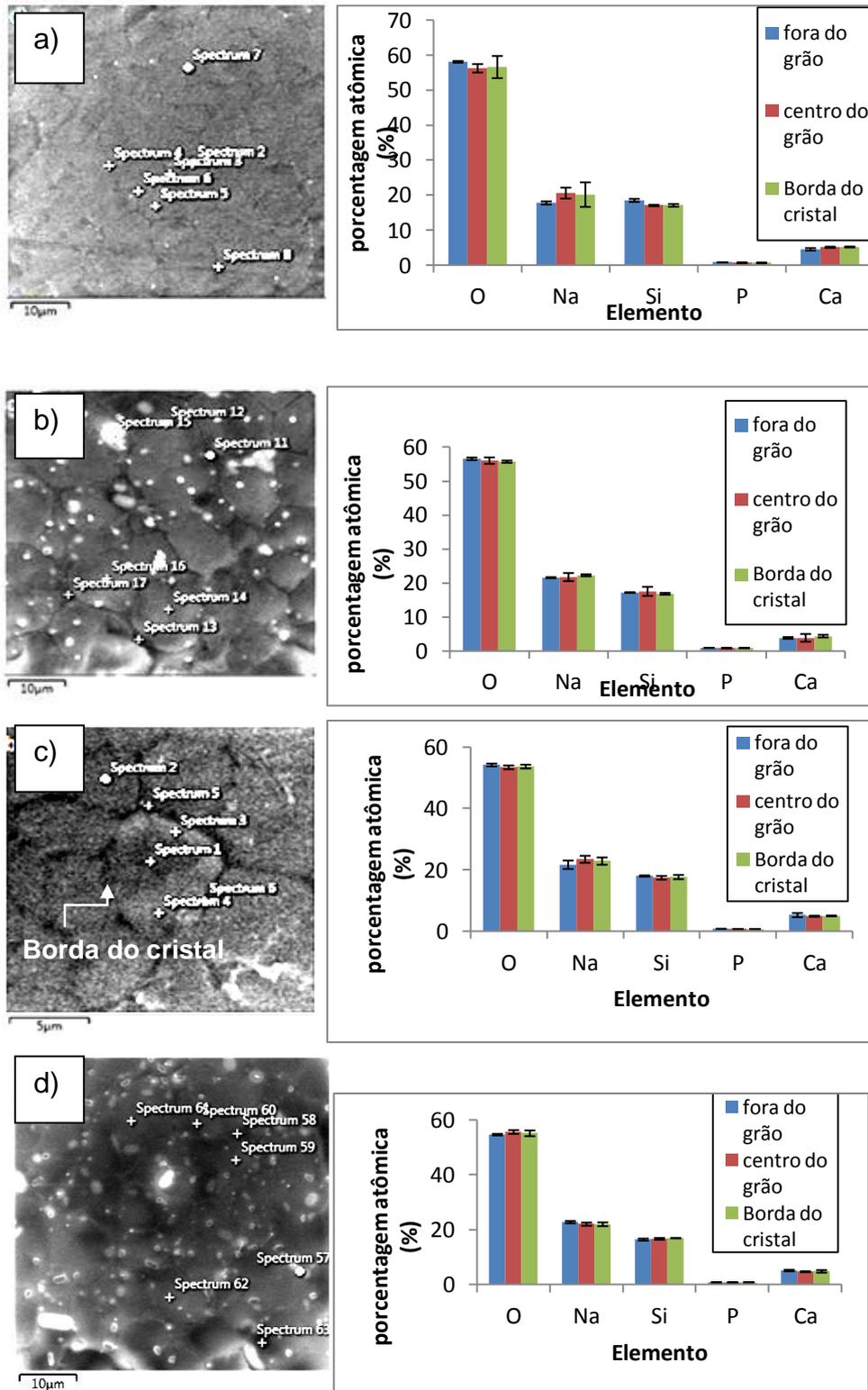
Conclusão.



Fonte: a autora.

Na figura 38 é ilustrados os espectros pontuais após ser calculado a média dos pontos que se localizavam fora, no centro e na borda do cristal. Nas figuras 38d) e 38c) não é visível a diminuição do Ca fora do cristal, porém nas imagens da figura 38b) é um pouco mais nitido o aumento do elemento Ca. É importante salientar que nessas amostras de vitrocerâmica de $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + 3\% \text{P}_2\text{O}_5$ foi identificado apenas a fase cristalina $\text{Na}_{15,6}\text{Ca}_{3,84}(\text{Si}_{12}\text{O}_{36})$.

Figura 38 - Imagem mostrando os pontos onde foi realizado o espectro do vidro $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + 3\% \text{P}_2\text{O}_5$ que passou por tratamento térmico a 560°C e suas respectivas Composições em porcentagem atômica de elementos: a) 8 horas; b) 15 horas; c) 30 horas; d) 60 horas.



Fonte: a autora.

Na figura 39 temos os mapas composicionais para as vitrocerâmicas $2\text{Na}_2\text{O}.1\text{CaO}.3\text{SiO}_2 + 6\% \text{P}_2\text{O}_5$ que receberam tratamento térmico nos seguintes intervalos de tempo: 8, 15, 30, 60 e 120 horas. Foi utilizado o tratamento até 120, pois em 60 horas a amostra ainda não apresentava cristalização total.

Nas amostras que sofreram tratamento térmico por 15, 30, 60 e 120 horas é possível ver claramente a concentração de Ca nas bordas e centro dos cristais, enquanto na amostra que recebeu tratamento térmico por 8 horas não é possível observar devido a pouca cristalização.

Figura 39 - Mapa composicional das amostras de vidro $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + 6\% \text{P}_2\text{O}_5$ que passou por tratamento térmico a 560°C : a) por 8 horas; b) 15 horas; c) 30 horas; d) 60 horas; e) 120 horas.

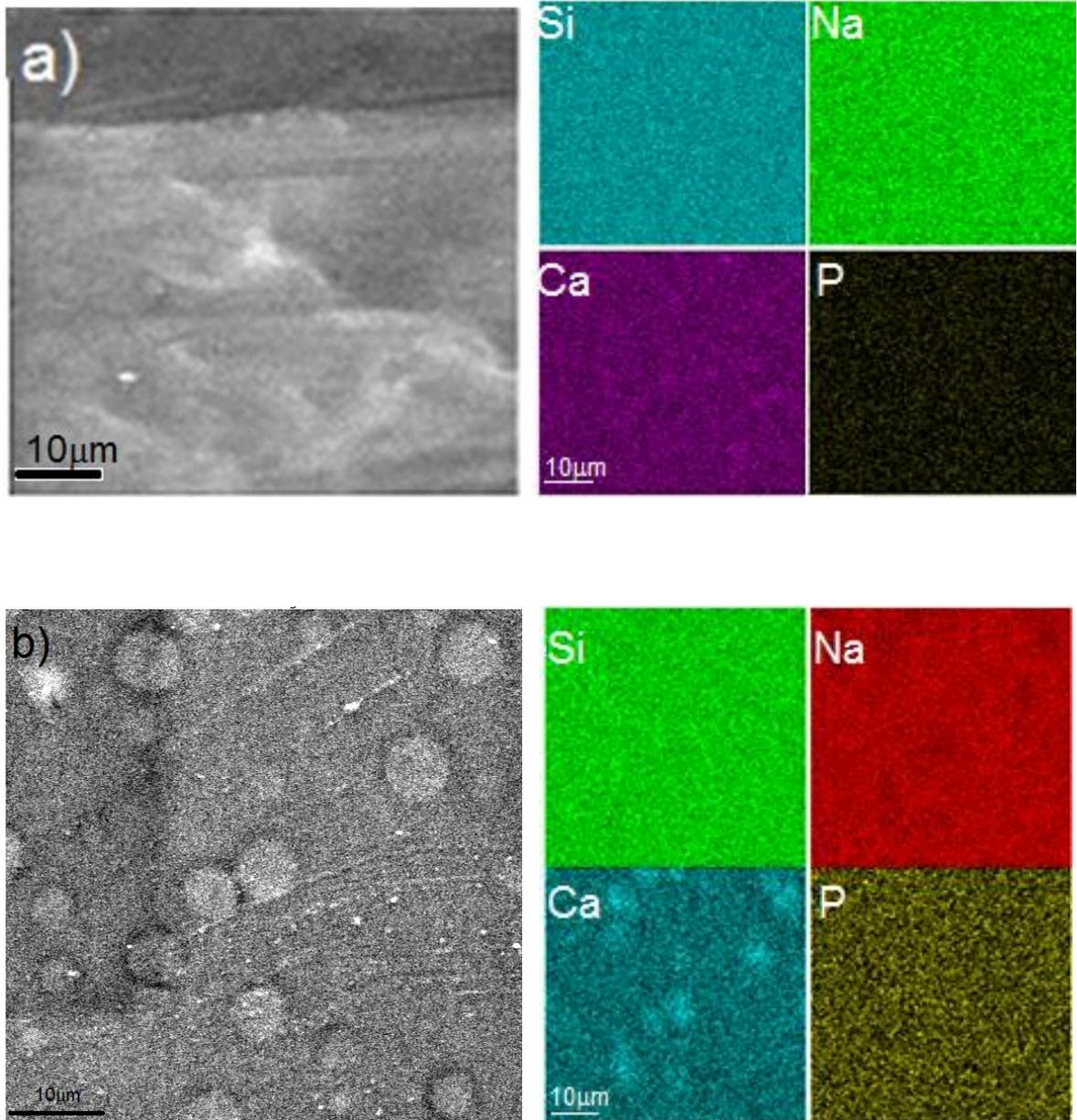
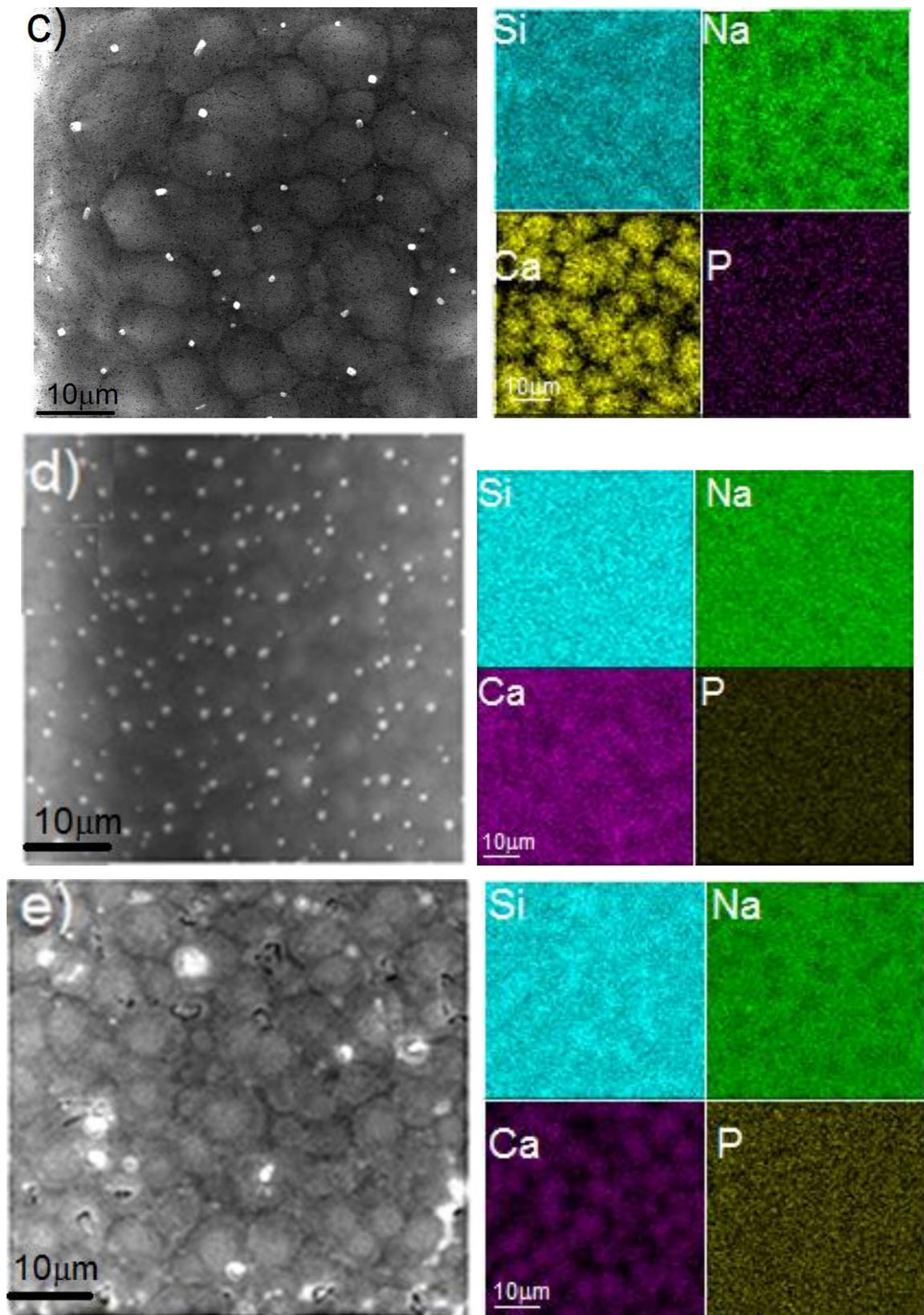


Figura 39 - Mapa composicional das amostras de vidro $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + 6\% \text{P}_2\text{O}_5$ que passou por tratamento térmico a 560°C : a) por 8 horas; b) 15 horas; c) 30 horas; d) 60 horas; e) 120 horas.
Conclusão.



Fonte: a autora.

Figura 40 - Espectro em linha do vidro $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + 6\% \text{P}_2\text{O}_5$ que passou por tratamento térmico a 560°C : a) por 8 horas; b) 15 horas; c) 30 horas; d) 60 horas; e) 120 horas.

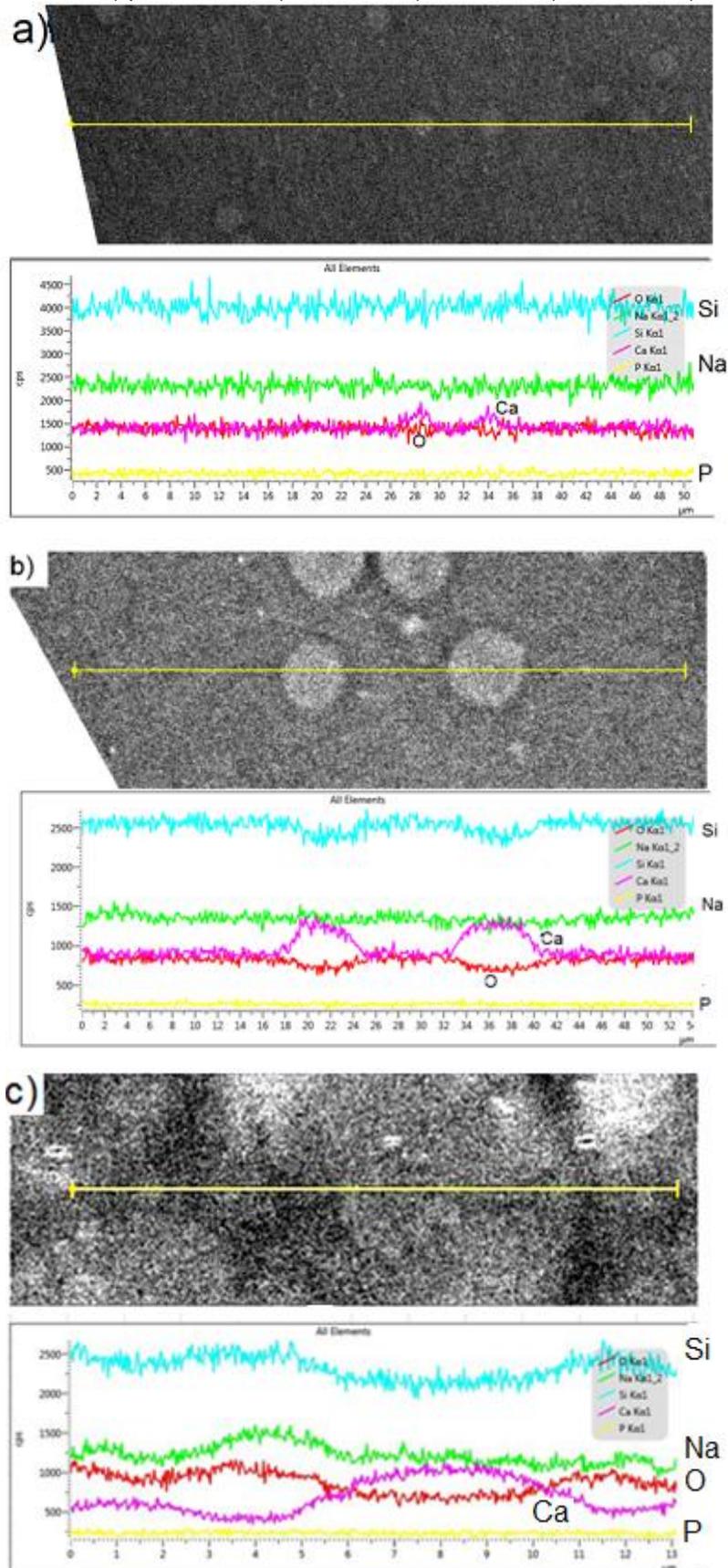
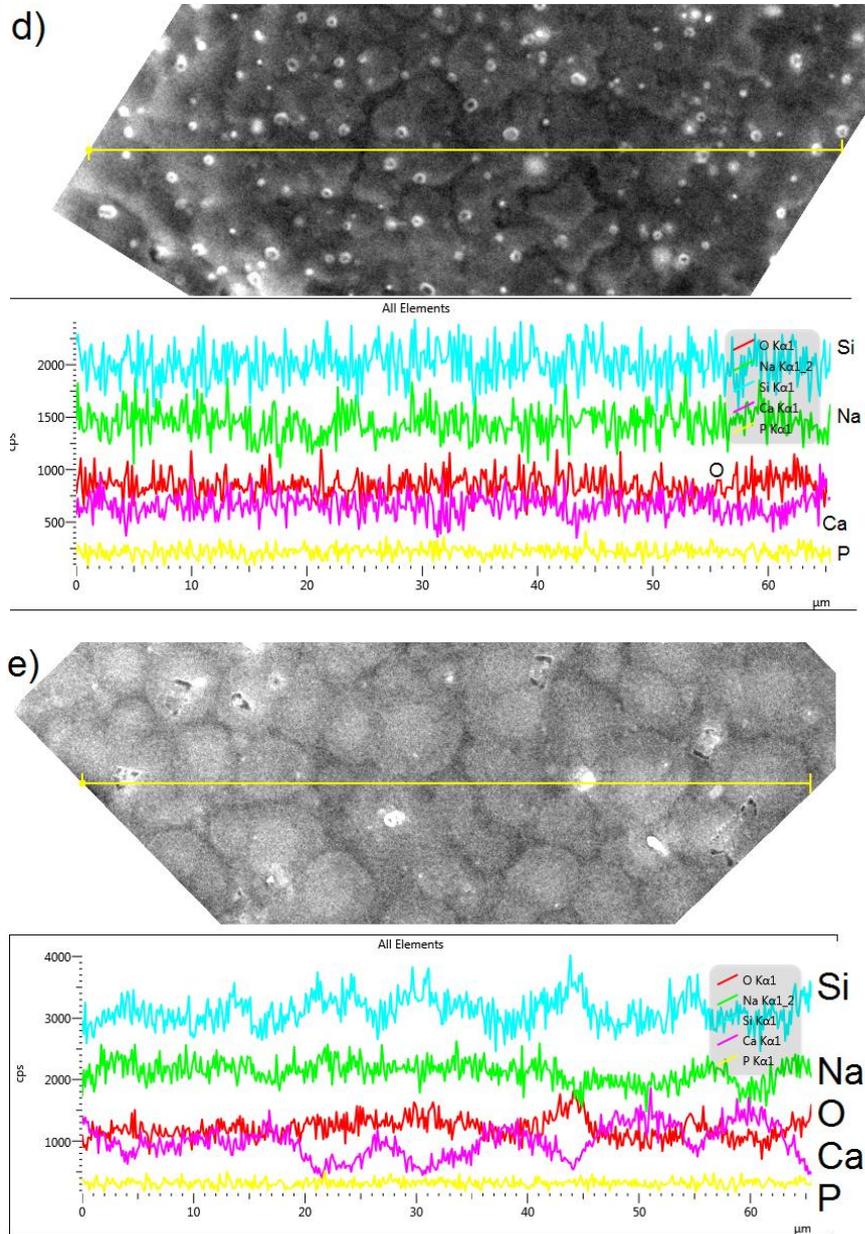


Figura 40 - Espectro em linha do vidro $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + 6\% \text{P}_2\text{O}_5$ que passou por tratamento térmico a 560°C : a) por 8 horas; b) 15 horas; c) 30 horas; d) 60 horas; e) 120 horas.

Conclusão.



Fonte: a autora

Na figura 40, em que temos os espectros em linha podemos confirmar o aumento do elemento Ca nas bordas e centro dos cristais, e ainda vemos a diminuição de Si e O, em 40e), 40c) e 40b) onde temos predominantemente a fase $\text{Na}_{15,6}\text{Ca}_{3,84}(\text{Si}_{12}\text{O}_{36})$ e a fase $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{18}$.

Figura 41 - Imagem mostrando os pontos onde foi realizado o espectro do vidro $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + 6\% \text{P}_2\text{O}_5$ que passou por tratamento térmico a 560°C e suas respectivas composições em percentagem atômica de elementos: a) por 8 horas; b) 15 horas; c) 30 horas; d) 60 horas; e) 120 horas.

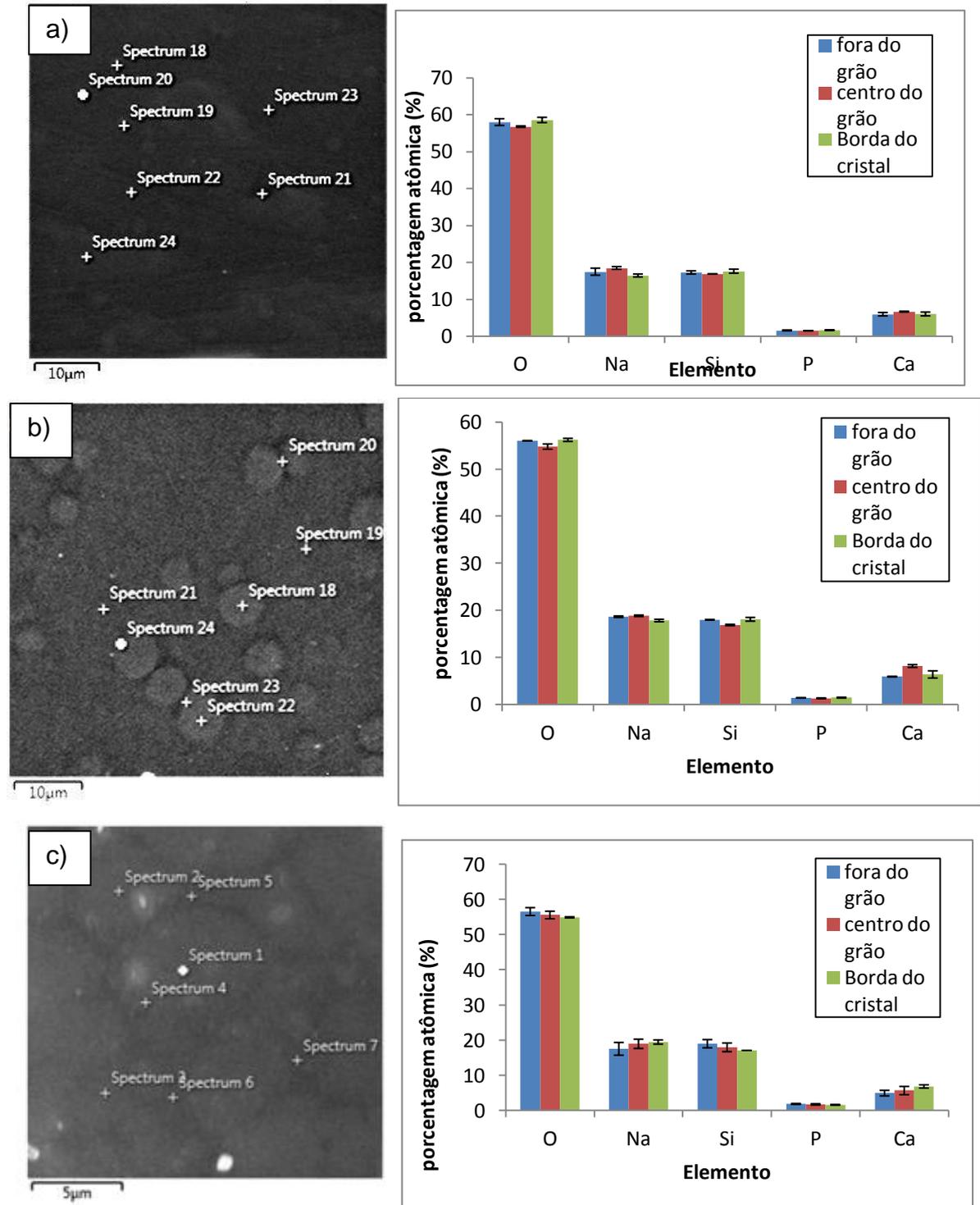
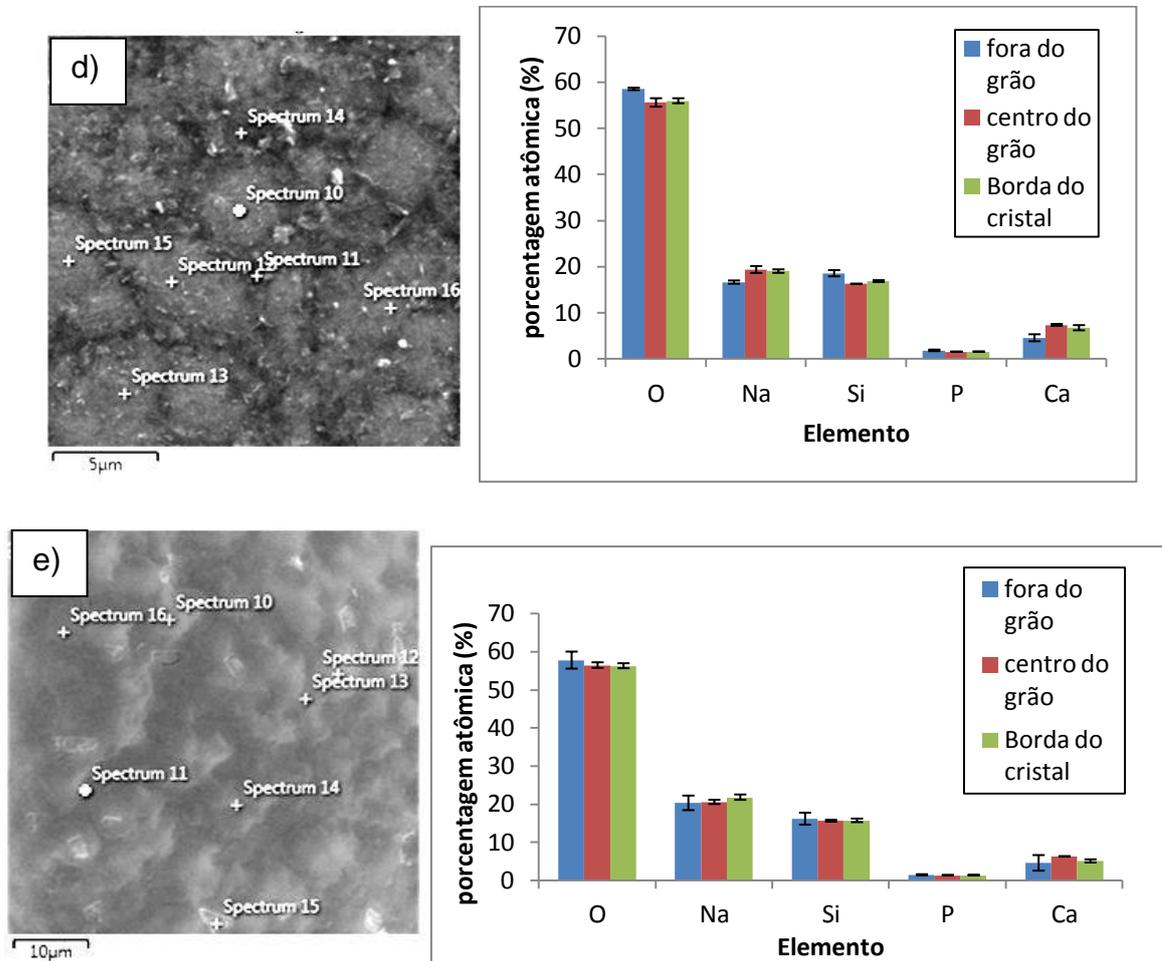


Figura 41 - Imagem mostrando os pontos onde foi realizado o espectro do vidro $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + 6\% \text{P}_2\text{O}_5$ que passou por tratamento térmico a 560°C e suas respectivas composições em percentagem atômica de elementos: a) por 8 horas; b) 15 horas; c) 30 horas; d) 60 horas; e) 120 horas.

(conclusão)



Fonte: a autora.

Nas análises pontuais da figura 41 novamente temos o comportamento do Ca nas bordas e centro do cristal. Na figura 41a) quase não há cristais, sendo que temos as fases $\text{Na}_{15,6}\text{Ca}_{3,84}(\text{Si}_{12}\text{O}_{36})$, $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$.

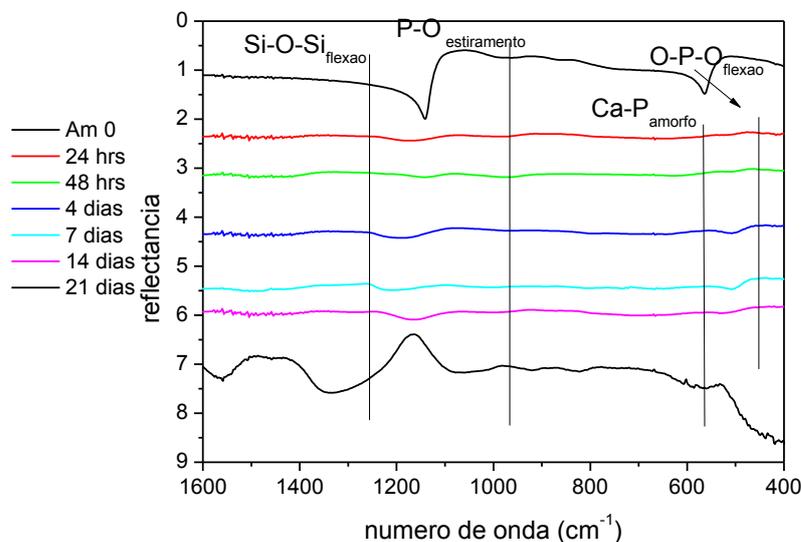
Exceto as amostras de vitrocerâmica com 0% de P_2O_5 em que não é possível visualizar os cristais, nas amostras com 3% e 6% de P_2O_5 pudemos observar o acúmulo de Ca nas bordas e centro dos cristais. Isto claramente evidencia que a fase $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ que é uma solução sólida que passa por um processo de decomposição, provavelmente se decompondo na fase de solução sólida $1\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ e no metasilicato de sódio conforme o diagrama de fase da Figura 4.

Caracterização de vitrocerâmicas em SBF

FTIR

A seguir apresentamos os resultados de FTIR para a avaliação da bioatividade para os vitrocerâmicos $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ que receberam tratamento térmico durante 8 e 15 horas a 560°C . Como a melhor técnica de caracterização da formação da camada de HCA foi a FTIR, esta técnica foi utilizada para a caracterização de bioatividade das amostras cristalizadas. Além disso, determinamos o máximo tempo de imersão em SBF a ser analisado como 3 semanas, tendo em vista esse ser o tempo de crescimento do hidroxicarbonato de apatita nos vidros. Em todos os casos os picos foram indexados a partir de Daguano (2013), Koutsopoulos (2002) e Peitl (1996, 2001).

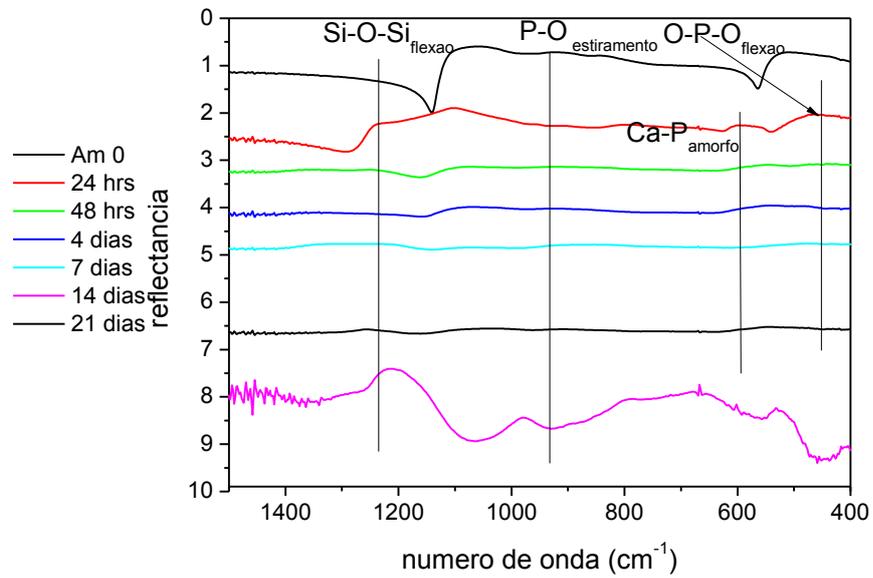
Figura 42 - Gráfico de FTIR de refletância em função do número de onda para o vidro $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ com 0% de P_2O_5 que recebeu tratamento térmico durante 8 horas a 560°C .



Fonte: a autora.

Para essas amostras (Figura 42) temos apenas a presença de uma camada de Ca-P amorfa sobre a superfície dos vidros até o final de 21 dias. Não pudemos observar os picos característicos de hidroxicarbonato de apatita. A figura 43 apresenta os resultados para o vitrocerâmico $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ com tratamento térmico por 15 horas a 560°C .

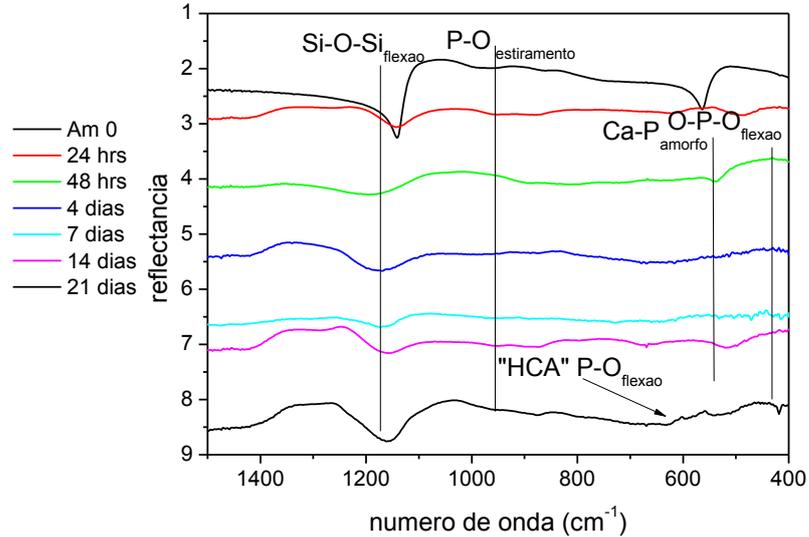
Figura 43- Gráfico de FTIR de refletância em função do número de onda para o vidro $2\text{Na}_2\text{O}.1\text{CaO}.3\text{SiO}_2$ com 0% de P_2O_5 que recebeu térmico durante 15 horas a 560°C .



Fonte: a autora.

Novamente não foi possível visualizar o crescimento da camada de hidroxicarbonato de apatita na superfície do vitrocerâmico após 21 dias. Pudemos observar apenas uma camada de Ca-P amorfa (Figura 43). A figura 44 apresenta os resultados para o vitrocerâmico $2\text{Na}_2\text{O}.1\text{CaO}.3\text{SiO}_2$ que sofreu tratamento térmico durante 30 horas a 560°C .

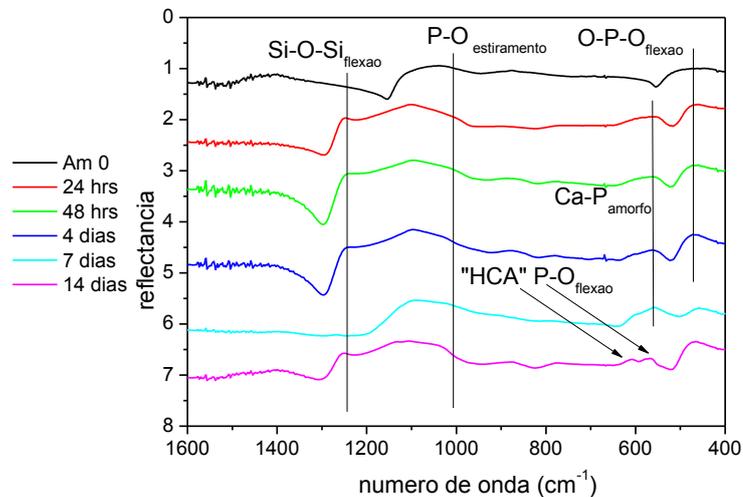
Figura 44 - Gráfico de FTIR de refletância em função do número de onda para o vidro $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 3\text{SiO}_2$ com 0% de P_2O_5 que recebeu térmico durante 30 horas a 560°C .



Fonte: a autora.

Como pode ser visualizado na figura 44 foi possível identificar o aparecimento da camada de hidroxicarbonato de apatita após o intervalo de 21 dias, sendo que nesta amostra estão presentes as fases $\text{Na}_{15,6}\text{Ca}_{3,84}(\text{Si}_{12}\text{O}_{36})$, $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{18}$ e SiO_2 . A Figura 45 apresenta os resultados de bioatividade para os vitrocerâmicos $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + 3\% \text{P}_2\text{O}_5$ que receberam tratamento térmico durante 8, 15 e 30 horas a 560°C .

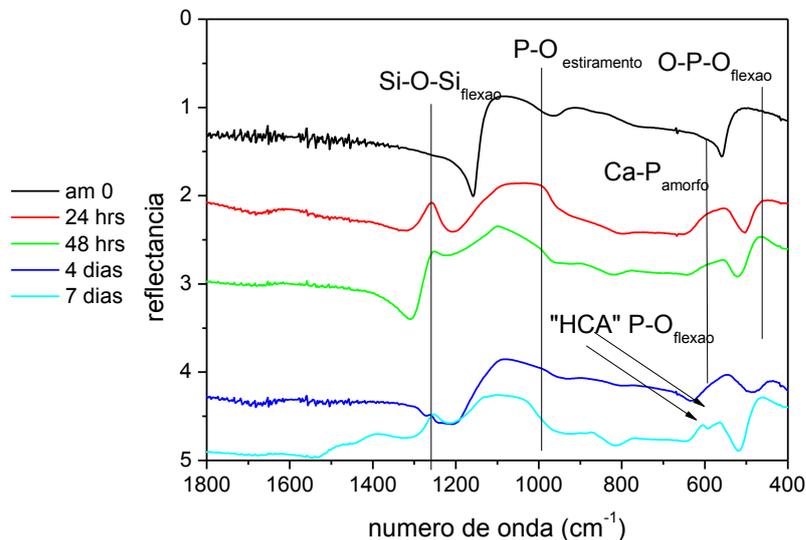
Figura 45 - Gráfico de FTIR de refletância em função do número de onda para o vidro $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 3\text{SiO}_2$ com 3% de P_2O_5 que recebeu térmico durante 8 horas a 560°C .



Fonte: a autora.

Para as amostras $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 3\text{SiO}_2$ com 3% de P_2O_5 que receberam térmico durante 8 horas a 560°C foi possível visualizar o crescimento da camada de hidroxicarbonato de apatita após 14 dias de imersão na solução SBF, dessa forma mostrando que essas vitrocerâmicas são bioativas, sendo que foi possível identificar apenas a fase $\text{Na}_{15,6}\text{Ca}_{3,84}(\text{Si}_{12}\text{O}_{36})$. A Figura 46 apresenta os resultados para as amostras de vitrocerâmicos $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 3\text{SiO}_2$ com 3% de P_2O_5 que sofreram tratamento térmico por 15 horas a 560°C .

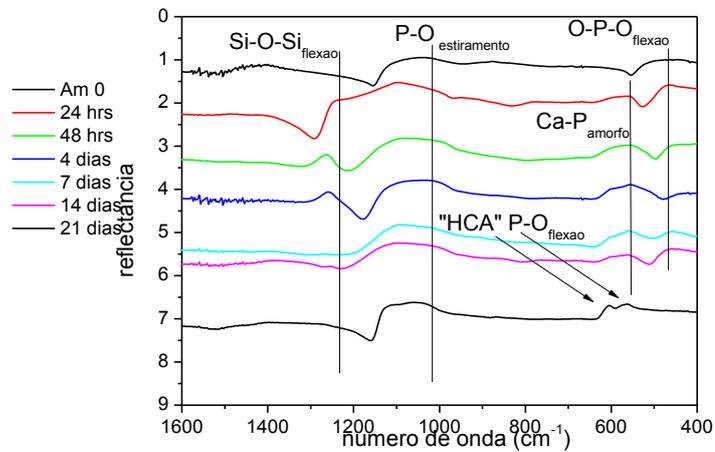
Figura 46 - Gráfico de FTIR de refletância em função do número de onda para o vidro $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 3\text{SiO}_2$ com 3% de P_2O_5 que recebeu térmico durante 15 horas a 560°C .



Fonte: a autora.

Para essas amostras foi possível visualizar a camada de hidroxicarbonato de apatita após 7 dias de imersão na solução de SBF. É importante salientarmos que nesta vitrocerâmica identificamos apenas a fase $\text{Na}_{15,6}\text{Ca}_{3,84}(\text{Si}_{12}\text{O}_{36})$. A seguir são apresentados os resultados para o vidro $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + 3\%$ em peso de P_2O_5 recebeu tratamento térmico durante 30 horas a 560°C .

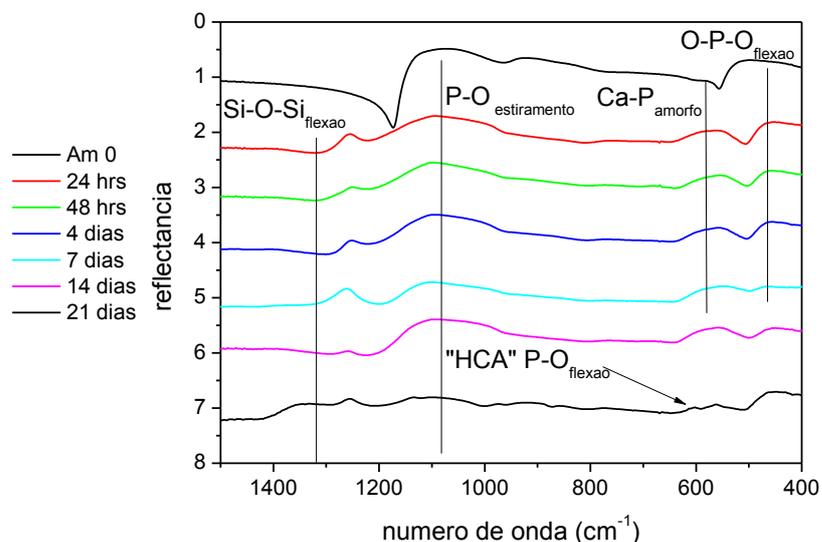
Figura 47 - Gráfico de FTIR de refletância em função do número de onda para o vidro $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 3\text{SiO}_2 + 3\%$ em peso de P_2O_5 que recebeu térmico durante 30 horas a 560°C .



Fonte: a autora.

Para essas amostras (Figura 47) foi possível visualizar o crescimento da camada de hidroxicarbonato no intervalo de 21 dias de ensaio *in vitro* na solução SBF. Na sequência temos os resultados dos ensaios para os vitrocerâmicos $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + 6\%$ P_2O_5 que receberam tratamento térmico durante 8, 15, 30 e 120 horas a 560°C .

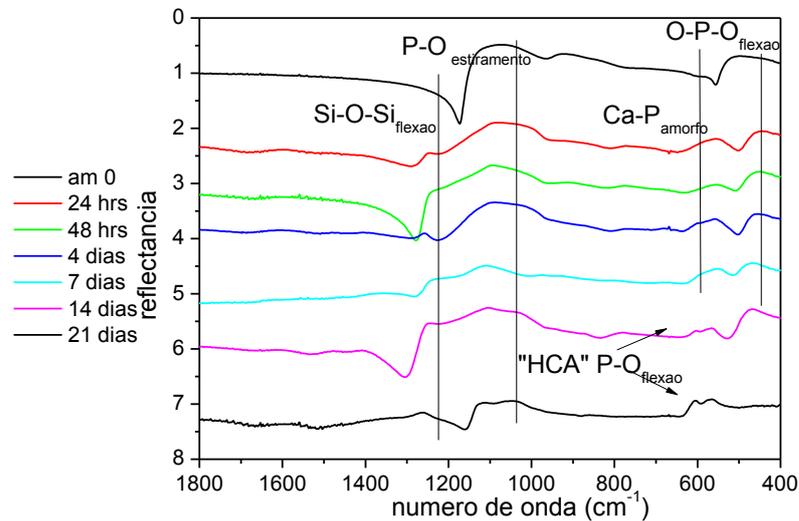
Figura 48 - Gráfico de FTIR de refletância em função do número de onda para o vidro $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 3\text{SiO}_2$ com 6% de P_2O_5 que recebeu térmico durante 8 horas a 560°C .



Fonte: a autora.

Para essas amostras (Figura 48) foi possível identificar a camada de hidroxicarbonato de apatita após o intervalo de tempo de 21 dias de imersão na solução SBF. Para essa vitrocerâmica identificamos a fase $\text{Na}_{15,6}\text{Ca}_{3,84}(\text{Si}_{12}\text{O}_{36})$. A Figura 49 apresenta os resultados para a amostra que foi submetida a tratamento térmico por 15 horas a 560°C .

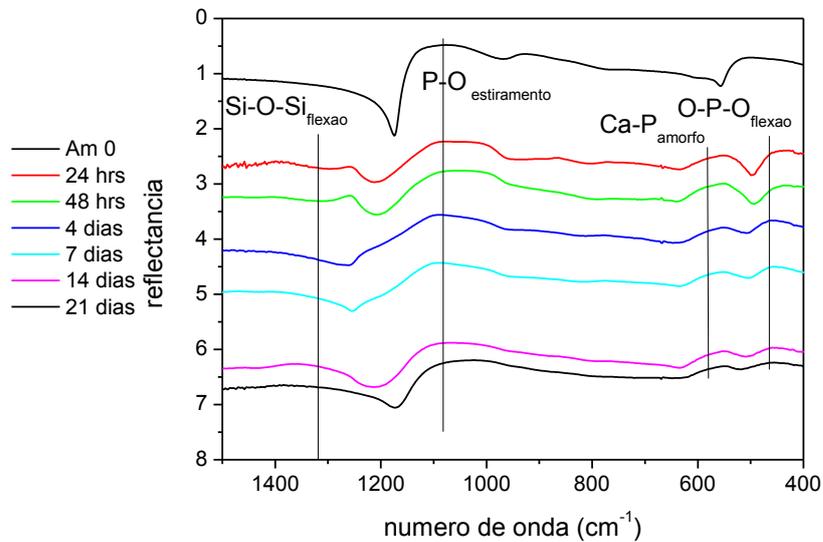
Figura 49 - Gráfico de FTIR de refletância em função do número de onda para o vidro $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 3\text{SiO}_2$ com 6% de P_2O_5 que recebeu térmico durante 15 horas a 560°C .



Fonte: a autora.

Podemos ver na Figura 49 que houve crescimento da camada de hidroxicarbonato de apatita após 14 dias tendo a fase $\text{Na}_{15,6}\text{Ca}_{3,84}(\text{Si}_{12}\text{O}_{36})$. Temos agora os resultados para o vitrocerâmico $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + 6\%$ em peso de P_2O_5 que recebeu tratamento térmico durante 30 horas a 560° .

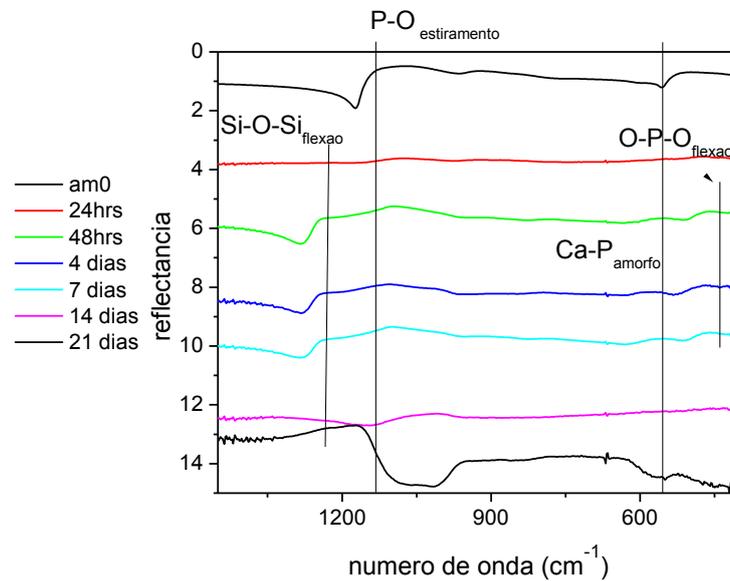
Figura 50 - Gráfico de FTIR de refletância em função do número de onda para o vidro $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 3\text{SiO}_2 + 6\%$ em peso de P_2O_5 que recebeu térmico durante 30 horas a 560°C .



Fonte: a autora.

Para as amostras de vitrocerâmicos $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + 6\%$ em peso de P_2O_5 que sofreram tratamento térmico durante 30 horas a 560°C não foi possível visualizar a a camada de hidroxicarbonato de apatita durante o intervalo de tempo de 21 dias, sendo que as mesmas possuem a fase $\text{Na}_{15,6}\text{Ca}_{3,84}(\text{Si}_{12}\text{O}_{36})$. Temos agora os resultados para o vitrocerâmico $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + 6\%$ em peso de P_2O_5 que recebeu tratamento térmico durante 120 horas a 560°C .

Figura 51- Gráfico de FTIR de refletância em função do número de onda para o vidro $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 3\text{SiO}_2 + 6\%$ em peso de P_2O_5 que recebeu térmico durante 120 horas a 560°C .



Fonte: a autora.

Nestas amostras (Figura 51) não foi possível identificar a camada de hidroxicarbonato de apatita até o intervalo de 21 dias apenas uma camada de Ca-P amorfa após 48 horas, sendo que temos a presença de duas fases bioativas, a $\text{Na}_{15,6}\text{Ca}_{3,84}(\text{Si}_{12}\text{O}_{36})$ e $\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{18}$.

Tabela 12 – Resultados obtidos de bioatividade para as amostras analisadas que sofreram tratamento térmico em 560°C .

Vidro	Tempo de tratamento térmico analisado	Tempo para formação Ca-P amorfa	Tempo de formação HCA
$2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$	8 horas	7 dias	>21 dias
	15 horas	4 dias	>21 dias
	30 horas	24 horas	21 dias
$2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + 3\% \text{P}_2\text{O}_5$	8 horas	24 horas	14 dias
	15 horas	24 horas	7 dias
$2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + 6\% \text{P}_2\text{O}_5$	30 horas	24 horas	21 dias
	8 horas	24 horas	21 dias
	15 horas	24 horas	14 dias
	30 horas	24 horas	>21 dias
	120 horas	48 horas	>21 dias

Fonte: a autora.

Na tabela 12 é possível visualizarmos melhor como ocorre a cinética da bioatividade para os vitrocerâmicos utilizados nos testes *in vitro*. Para os vitrocerâmicos que apresentaram bioatividade, como é o caso do $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + 3\% \text{P}_2\text{O}_5$ que recebeu tratamento térmico por 8, 15 e 30 horas e o vitrocerâmico $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + 6\% \text{P}_2\text{O}_5$ que sofreu tratamento térmico por 15, horas é possível visualizar a camada de Ca-P amorfa logo após 24 horas.

CONCLUSÃO

Através da técnica de FTIR foi possível observar o crescimento da camada de hidroxicarbonato de apatita sobre a superfície dos vidros no sistema de $2\text{Na}_2\text{O}.1\text{CaO}.3\text{SiO}_2$ após 21 dias, indicando que esses vidros são bioativos.

Dependendo da composição e do tratamento térmico, a bioatividade melhora. Por meio da análise de FTIR pudemos observar a formação da camada de hidroxicarbonato de apatita após 14 dias para a vitrocerâmica $2\text{Na}_2\text{O}.1\text{CaO}.3\text{SiO}_2 + 6\%$ em peso de P_2O_5 que recebeu tratamento térmico durante 15 horas a 560°C e foi submetida à solução de SBF. Para a vitrocerâmica $2\text{Na}_2\text{O}.1\text{CaO}.3\text{SiO}_2 + 3\%$ em peso de P_2O_5 que recebeu tratamento térmico durante 15 horas a 560°C observamos o crescimento da camada de hidroxicarbonato de apatita após 7 dias, para as amostras que receberam tratamento térmico por 8 horas foi possível visualizar a camada após 14 dias e para as amostras que sofreram tratamento térmico por 30 horas pudemos visualizar o crescimento da camada de hidroxicarbonato de apatita após 21 dias, portanto a cristalização dessas amostras se mostrou satisfatória em relação ao melhoramento da bioatividade, provavelmente devido a razão Ca/P presente nesta vitrocerâmica

Pudemos perceber que a cristalização é reduzida com a adição de P_2O_5 . No vitrocerâmico com $2\text{Na}_2\text{O}.1\text{CaO}.3\text{SiO}_2 + 6\%$ em peso de P_2O_5 os cristais são mais ricos em Ca, ao contrario do que foi observado para o vitrocerâmico com a fase $1\text{Na}_2\text{O}.2\text{Na}_2\text{O}.2\text{SiO}_2$, onde os cristais são mais ricos em Na.

5 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Investigar a taxa de nucleação e crescimento dos cristais nos vidros $2\text{Na}_2\text{O}.1\text{CaO}.3\text{SiO}_2$ com diferentes composições de P, bem como caracterizar as fases formadas durante os diferentes tratamentos térmicos em outras temperaturas no pico e acima da temperatura de máxima taxa de cristalização.

Investigar as propriedades bactericidas e citotoxicidade destas vitrocarâmicas, onde será possível verificar os efeitos tóxicos ou anti-proliferativos de microorganismos das amostras em culturas celulares. Verificar se com a troca da solução SBF dentro dos períodos de tempo utilizados ocorre aumento da bioatividade das amostras estudadas, e ainda analisar as propriedades mecânicas dos vitrocerâmicos estudados.

REFERÊNCIAS

- BECKHAM, C. A; GREENLEE, T. K; CREBO, A. R. Bone formation at a ceramic implant interface. **Calcified Tissue Research**, v. 8, p.165-171, 1971.
- BROW, K. R. Review: the structure of simple phosphate glasses. **Journal of non-crystalline solids**, v.1, p.1-28, 2000.
- CLARCK, E.; HENCH, L. L.; PASCHALL, H. A Influence of Surface Chemistry on Implant Interface Histology: A Theoretical Basis for Implant Materials Selection, **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 10,p. 161-174 , 1976.
- CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1978. 555 p.
- CORMARC N. A., TILOCCA, A. Structure and biological activity of glasses and ceramics, **Philosophical Transactions of Royal Society**, v.370, 1271-1280, 2012.
- DAGUANO, F. M. K. J. et al. Bioactivity and cytotoxicity of glass and glass–ceramics based on the 3CaO_P2O5–SiO2–MgO system, **journal of Material science: Materials for medicine**, v.24,p. 2171-2180, 2013.
- DE SOUZA, G. B. **Caracterizações Físicas, Químicas e de Bioatividade de Superfícies de Titânio Modificadas para aplicação Biomédica**. Curitiba: [s.n.], 2010. 229 p. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.
- FERNANDES, T. J. **SÍNTESE DE HIDROXIAPATITA NANOMÉTRICA COM PVP: SINTERIZAÇÃO E ADSORÇÃO DE ALBUMINA BOVINA**, Rio de Janeiro, 2011, Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais), Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2011.
- FOKIN, V. M; KALININA, A. M; FILIPOVICH, V. N. Nucleation in silicate glasses and effect of preliminary heat treatment on it. **Journal of Crystal Growth**. v. 52, p. 115-121, 1981.
- ESPECTROMETRIA de energia dispersiva de raios-x – eds. Disponível em: <<http://www.degeo.ufop.br/laboratorios/microlab/mev.htm>> acesso em: 30/11/2014.
- GRANITO, N. R. Pontencial osteogênico in vivo de uma nova vitroceramica bioativa (Biosilicato®). 2009. Tese (Doutorado em Fisioterapia) – Centro de Ciencias Biologicas e da saúde, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2009.
- GREENLEE, T. K; BECKHAM, C. A.; CREBO, A. R.; MALBORG. Glass Ceramic Bone Implants, **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 6, 235-244 1972.
- GREENLEE, T. K; BECKHAM, C. A.; CREBO. Bone Formation at a Ceramic Implant Interface, **Calci-fied Tissue Research**, v.8, 165-171, 1971.

HAMMOND, C. The basics of Crystallography and Diffraction. New York: Oxford University Press, 1998. 249 p.

HENCH, L. L. Bioceramics, **Journal of the American Ceramic Society**, v.81, 1705-1972.

HENCH, L. L. et al. Glass and Medicine. **Internacional Journal of applied Glass Science**, v.1, 104-117, 2010.

HENCH, L. L.; CLARCK, A. E. Adhesion to Bone, **Biocompatibility of Orthopaedic Implants**, v. 2, Chapter 6, CRC Press, Boca Raton, pp. 85-105, 1982.

HENCH, L.L.; LA TORRE, G. P. ANDERSSON, O. H.; The Kinetics of Bioactive Ceramics Part III: Surface Reactions for Bioactive Glasses compared with an Inactive Glass, 1991.

HENCH, L. L.; JUNE, W.; GRENSPAN, D.C. Bioglass: A Short History and Bibliography, **Journal of the Australian Ceramic Society**, v. 40, 1-42, 2004.

HENCH, L. L.; PASCHALL, H. A. Direct Chemical Bond-ing of Bioactive Glass-Ceramic Materials and Bone, **Journal of Biomedical Materials Research**, v.4, 25.42, 1973.

HENCH, L. L.; PASCHALL, H. A. Histo-Chemical Responses at a Biomaterials Interface, **Journal of Bio- medical Materials Research**, v. 5, 49-64, 1974.

HENCH, L. L.; SPLINTER, R. J.; GREENLEE, T. K. Mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials, **Jornal of. Biomedical Materials Research**, 117–141, 1971.

HENCH, L. Larry. Bioceramics: from Concept to Clinic, **Jornal of American Ceramics Society**, v.74, 1487-510, 1991.

HENCH, L. L; JONES, R. J.; New materials and technologies for healthcare, Londres, ICP, 2012, p. 208.

HENCH, L. L. Bioceramics: Materials Characteristics Versus In Vivo Behaviour, **Annals of the New York Academy of Sciences**, v. 523, p. 54-71, 1988.

HENCH, L. L. The story of Bioglass. **Journal of Material Science**, v.17, 967-978, 2006.

HENCH, L.L. Bioactive materials: the potential for tissue regeneration, **Journal of Biomedical Materials Research A**, vol. 41, 511–518, 1998.

HENCH, L.L.; LA TORRE, G. P. ANDERSSON, O. H.; The Kinetics of Bioactive Ceramics Part III: Surface Reactions for Bioactive Glasses compared with an Inactive Glass, 1991.

HREN, J. J.; JOHNSON, P. F.; BATES, S. R.; HENCH, L.L. STEM/EDX Analysis of Bone-Bioglass Interface, **Electron Microscopy Society of America**, 290-291, 1976.

JONES, R. Review of bioactive glass: From Hench to hybrids. **Acta Biomaterialia**, v.9, 4457-4486, 2013.

KALININA, A. M; FILIPOVICH; FOKIN V. N. Stationary and non-stationary crystal nucleation rate in glass of $2\text{Na}_2\text{O}.\text{CaO}.3\text{SiO}_3$ stoichiometric composition. **Journal of non-crystalline Solids**, v.39, p.723-728, 1981.

KOKUBO, T. Bioactive glass ceramics: properties and applications, **Biomaterials**, vol. 12, 155–163, 1991.

KOKUBO, T.; ITO, S.; HUANG, Z.T.; HAYASHI, T. SAKKA, S. KITSUGI, T. YAMAMURO, T. Ca, P rich layer formed on high-strength bioactive glass-ceramic, **Journal of Biomed Materials Research**, 331-343, 1990.

KOKUBO, T; KIM, M; KAWASHITA, M. Novel Bioactive materials with different mechanical properties. **Biomaterials**, v.24, 2161–2175, 2003.

KOKUBO, T; TAKADAMA, H. How useful is SBF in predicting in vivo bone activity? **Biomaterials**, v. 27, 2907–2915, 2006.

KOUTSOPOULOS, S. Synthesis and characterization of hydroxyapatite crystals: A review study on the analytical methods. **Jornal Biomed Materials Research**, Patras, v.62, 600-612, 2002.

KUROMOTO, N. K.; ODO, G. Y.; LEPIENSKI, C. M. **Introdução às modernas técnicas de medidas de propriedades mecânicas de superfície**. [S.I.]. 1998.

KWIATKOWSKA, J; SUCHANEK, K; RAJCHEL, B. Bioactive Glass Coatings Synthesized by Pulsed Laser Deposition Technique. In: XLVIth Zakopane School of Physics, International Symposium Breaking Frontiers, 2011, Poland. Abstract: **Acta Physica Polonica A**, 2012, p. 16-21.

LI, D. **LOCALIZED MECHANICAL DEFORMATION AND DISSOLUTION OF 45S5 BIOGLASS**. 2010, 154 f. Dissertação (Doctor of Philosophy) College of Engineering, University of Kentucky, Lexington, Kentucky, 2010.

MALISKA, A. M. Microscopia Eletrônica de Varredura. Disponível em: <http://www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV_Apostila.pdf>. Acesso em: 25 de ago. 2013.

MANARA, D.; GRANDJEAN, A.; NEUVILLE, R. D. Advances in understanding the structure of borosilicate glasses: A Raman spectroscopy study, **American Mineralogist**, v. 94, p. 777-784, 2009.

MEYERS, M. A.; CHAWLA, K. K. **Mechanical Behavior of Materials**. [S.I.]: Cambridge University Press, 2009.

- NIINOMI, M. Fatigue performance and cyto-toxity of low rigidity alloy, Ti 29Nb14Ta-4.6Zr. **Biomaterials**, v. 24, p. 2673-2683, 2003.
- OONISH, H.; HENCH, L. L.; WILSON, J.; SUGIHARA, F.; TSUJI, E.; MATSUWURA, M. Quantitative Comparison of Bone Growth Behaviour in Granules in Bioglass®, A-W Glass-Ceramic, and Hy-droxyapatite, **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 51, p. 37-46, 2000.
- OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. Improved Technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. **Journal of Materials Research**, p1564-1583, 1992.
- OYANE, A. K. FURUYA, T. KOKUBO, T. NAKAMURA,T. Preparation and assesment of revised simulated body fluids. **Journal of Biomedical Materials Research**, v.65, p.188–95, 2003.
- PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. **Introduction to spectroscopy**. Bellingham, Washington, 1996. 511 p.
- PEITL, O; ZANOTTO, D. E.;SERBENA, C. F.; HENCH, L. L. Compositional and microstructural design of highly bioactive P2O5–Na2O–CaO–SiO2 glass-ceramics, **Acta Biomaterialia**, v.8, 321-332, 2012.
- PEITL. O.; LATORRE, P. G.; HENCH, L. L. Efect of crystallization on apatite-layer formation of bioactive glass 45S5, **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 30, p. 509-514, 1996.
- PEITL. O; ZANOTTO, D. Edgar; HENCH, L. Larry. Highly bioactive P₂-O₂Na₂O-SiO₂ glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline**, London, v. 292, 115-126, 2001.
- RAHAMAN, N. M. et al. Bioactive glass in tissue engineering, **Acta Biomaterialia**, v.7, p. 2355-2373, 2011.
- RORIZ, V.M.; ROSA A.L.; PEITL, O.; ZANOTTO, E.D.; PANZERI, H.; DE OLIVEIRA, P.T. Efficacy of a bioactive glass–ceramic(Biosilicate) in the maintenance of alveolar ridges and osseointegration of titanium implants. **Clinical and oral implants research**, V. 21, 148-155, 2010.
- SEM - Scanning Electron Microscope, MIRA 3 FEG-SEM: Instruction for Use, 2011. 41 p.
- SHELBY, J. E. **Introduction to Glass Science and Technology**. [S.I.]: The Royal Society of Chemistry, 2005.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Principles of Instrumental Analysis**. 6^a. ed. [S.I.]: Thomson Brooks/ Cole, 2007.
- VESELINOVIC, L.; KARANOVIC, L.; STOJANOVIC, Z.; BRACKO, I.; MARKOVIC, S.; IGNJATOVIC, N.; USKOKOVIC, D. Crystal structure of cobalt-substituted calcium hydroxyapatite nanopowders prepared by hydrothermal processing. **Journal of Applied Crystallography**, v. 43, p. 320-327, 2010.

WANPENG, Cao; HENCH, L. Larry. Bioactive Materials. **Ceramics International**, v.22, 493-507, 1996.

WILSON, J.; PIGOTT, G. H.; SCHOEN, F. J.; HENCH, L. L. Toxicology and Biocompatibility of Bioglass, **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 15, 805-813, 1981.

YAMAMURA, T.; HENCH, L.L; WILSON, J. Handbook on Bioactive Ceramics, **Bioactive Glasses and Glass-Ceramics**, v.1, 423-444, 1990.

ZACHARIASEN, W. H. **The atomic arrangement in glass**. Journal of American Chemistry Society, v. 10, p. 3841-3851, 1932.

ZIEMATH, E. **Caracterização de vidros e vitrocerâmicas com composição $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_3$** . 1990. p.163. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1990. $\text{Na}_{15,6}\text{Ca}_{3,84}(\text{Si}_{12}\text{O}_{36})$.

ZANOTTO, E.D.; RAVAGNARI, C.; PEITL, O.; PANZERI, H. **Processand compositions for preparing particulate, bioactive or resorbable bio-silicates for use in the treatment of oral ailments**, WO2004/074199, 20, fev. 2004.

ANEXO A

Preparo da solução de fluido corpóreo simulado (SBF)

Para fazermos 1000 ml de solução, primeiramente colocamos 700 ml de água mili-Q com um agitador magnético dentro de um Becker de plástico de 1000 ml de capacidade; a água dentro do Becker deve estar a $36,5 \pm 1,5^\circ\text{C}$. Os reagentes utilizados e a respectiva quantidade são dados na tabela 4. Devemos dissolvê-los um a um, adicionando após o outro de forma que o reagente anterior seja totalmente dissolvido, respeitando a ordem dos mesmos. O nono reagente (Tris) e o décimo (pequena quantidade de HCl) são dissolvidos no processo de ajuste do pH da solução.

Para prepararmos a solução devemos evitar recipientes de vidro, utilizamos apenas recipientes de plástico sem riscos, pois os recipientes de vidro podem induzir a nucleação de apatita na superfície do vidro ou nas arestas dos arranhões. Não devemos dissolver vários reagentes ao mesmo tempo. Antes de inserir o reagente Tris o pH da solução deve estar entre $2,0 \pm 1,0$.

Com a temperatura da solução entre 35° e 38°C , preferivelmente $36,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$, dissolvemos o reagente Tris na solução pouco a pouco, tendo o cuidado de o pH não mudar. Após adicionar uma pequena quantidade de Tris devemos esperar ele dissolver por completo e esperar o pH ficar constante, e podemos adicionar mais reagente para elevar o pH gradualmente. Quando o pH alcançar o valor de $7,30 \pm 0,05$ devemos manter a temperatura a $36,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$; com a solução a essa temperatura adicionamos mais Tris mantendo o pH abaixo de 7,45.

Quando o pH subir para $7,45 \pm 0,01$ paramos de adicionar Tris e adicionamos gotas de 1 molar de HCl utilizando uma pipeta, afim de baixar o pH para $7,42 \pm 0,01$, tomando cuidado para o pH não fique abaixo de 7,40. Após o pH cair para $7,42 \pm 0,01$ dissolvemos o Tris restante pouco a pouco até que o pH suba até 7,45. Se ainda restar uma quantidade de Tris adicionamos uma gota de 1 molar de HCl e o Tris alternadamente na solução. Repetimos este processo até que toda a quantidade de Tris for dissolvida, mantendo o pH na faixa de 7,42/7,45.

Depois de dissolver toda a quantidade de Tris, ajustamos a temperatura da solução para $36,5 \pm 0,2$. Ajustamos o pH da solução adicionando pouco a pouco 1 molar de HCl em $7,42 \pm 0,01$ em $36,5 \pm 0,2^\circ\text{C}$, e finalmente ajustamos o pH em 7,40 e a temperatura em exatamente em $36,5^\circ\text{C}$. Agora devemos colocar a solução já com o pH ajustado em um balão volumétrico de capacidade de 1000 ml e aguardamos até que a temperatura caia para 20°C , e podemos finalmente completar com água mili-Q. A solução SBF deve ser mantida em uma garrafa plástica e mantida entre 5°C - 10°C sob refrigeração. A solução deve ser usada até 30 dias após a preparação.