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

KAREN CRISTIANE RIBEIRO

BIOATIVIDADE DE VIDROS E VITROCERÂMICAS DO SISTEMA $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$ COM ADIÇÕES DE P_2O_5, K_2O E SrO

PONTA GROSSA
2018

KAREN CRISTIANE RIBEIRO

BIOATIVIDADE DE VIDROS E VITROCERÂMICAS DO SISTEMA $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$ COM ADIÇÕES DE P_2O_5, K_2O E SrO

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.

Co-Orientador: Prof. Dr. Gelson Biscaia de Souza.

PONTA GROSSA
2018

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

R484

Ribeiro, Karen Cristiane
Bioatividade de vidros e vitrocerâmicas do sistema 2Na2O.1CaO.3SiO2 com adições de P2O5, K2O e SrO / Karen Cristiane Ribeiro. Ponta Grossa, 2018.
77f.

Dissertação (Mestrado em Ciências, Área de concentração - Física), Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Orientador: Prof. Dr. Francisco Carlos Serbena
Coorientador: Prof. Dr. Gelson Biscaia de Souza

1. Biomateriais. 2. Bioatividade *in vitro*. 3. Hidroxicarbonato apatita. I. Serbena, Francisco Carlos. II. Souza, Gelson Biscaia. III. T.

CDD: 530

TERMO DE APROVAÇÃO

KAREN CRISTIANE RIBEIRO

"Bioatividade de vidros e vitrocerâmicas do sistema $2Na_20.1CaO.3SiO_2$ com adições de P_2O_5, K_2O e SrO"

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.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Carlos Serbena
Departamento de Física, UEPG/PR

Profa. Dra. Daniele Toniolo Dias Ferreira Rosa
Departamento de Física, UTFPR/PR

Prof. Dr. André Vitor Chaves de Andrade
Departamento de Física UEPG/PR

Ponta Grossa, 06 de março de 2018.

Aos meus sobrinhos Ana Beatriz e João.

AGRADECIMENTOS

Ao prof.° Dr. Francisco Carlos Serbena pela orientação e todas as oportunidades fornecidas durante a pesquisa.

Ao prof.° Dr. Gelson Biscaia de Souza pela colaboração e orientação no laboratório de bioatividade.

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

À minha psicóloga Lúcia pelas sessões em que ajudaram aliviar toda carga emocional e psicológica.

Aos meus amigos e colegas de laboratório Iolanda, Virgínia, Leonardo, Silvio, Crislaine e Simone que além do apoio, também contribuíram com conhecimento e me auxiliaram no desenvolvimento deste trabalho.

Às minhas amigas Letícia, Vanessa e Aline pela amizade e apoio imprescindíveis durante os momentos de dificuldade.

Ao C-Labmu pela disponibilização dos equipamentos para caracterização e análise.

À CAPES, ao CNPQ e à Fundação Araucária pelo suporte financeiro.

Nunca se esqueça de quem você é, porque é certo que o mundo não se lembrará. Faça disso sua força. Assim, não poderá ser nunca a sua fraqueza. Arme-se com esta lembrança, e ela nunca poderá ser usada para magoá-lo.

- Tyrion Lannister

RESUMO

O aumento na expectativa de vida tem levado a busca por materiais que possam melhorar a qualidade de vida. Dentre os materiais mais utilizados para tratamento de problemas no tecido ósseo, os vidros bioativos são os que possuem uma excelente resposta bioativa. A composição $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$ (2N1C3S) é um dos poucos sistemas de vidro que apresenta cristalização homogênea no volume e também a sua composição é próxima do vidro Bioglass® 45S5, um dos materiais mais bioativos existentes. Neste trabalho, estudamos a bioatividade do vidro 2N1C3S com adições de P_2O_5, K_2O e SrO através da investigação do tempo para a formação da hidroxicarbonato apatita (HCA) por imersão em fluido corporal simulado (SBF). Foram realizados tratamentos térmicos para avaliação da bioatividade das vitrocerâmicas derivadas desse sistema. As temperaturas de tratamento térmico foram obtidas através da calorimetria exploratória diferencial, em que foram determinadas as temperaturas de transição vítrea e onset de cristalização. A presença de HCA foi investigada por espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier em função do tempo de imersão. Foi determinada por difração de raios X as fases cristalinas presentes nas amostras vitrocerâmicas. A formação de uma camada de hidroxicarbonato apatita foi observada após 21 dias nas amostras de vidro $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$ com 12% em peso de P_2O_5. As vitrocerâmicas com o menor tempo para o crescimento da camada de hidroxicarbonato apatita em solução SBF foram $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$+6% em peso de P_2O_5 e 10% em peso de SrO que recebeu tratamento térmico a 620°C/16h. Nós observamos a camada de HCA após 15 dias na vitrocerâmica $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$+6% em peso de P_2O_5 e 10% em peso de K_2O que recebeu tratamento a 550°C/8h, a camada HCA foi observada após 15 dias e 21 dias para a que recebeu tratamento térmico a 550°C/16h.

Palavras-chave: Biomateriais, bioatividade *in vitro*, hidroxicarbonato apatita

ABSTRACT

The increase in life expectancy has led to the search for materials that can improve the quality of life. Among the materials that are most used to treat problems in bone tissue, bioactive glasses are those that have the greatest bioactive response. The $2Na_2O.CaO.3SiO_2$ (2N1C3S) composition is one of the few glass systems which exhibits homogeneous crystallization in the volume and also its composition is very close to Bioglass® 45S5 glass, one of the most bioactive materials. In this work, we studied the bioactivity of 2N1C3S glass with additions of P_2O_5, K_2O and SrO by investigating the time to formation of the hydroxycarbonate apatite (HCA) by immersion in simulated body fluid (SBF). Thermal treatments were carried out to evaluate the bioactivity of the glass-ceramics. The heat treatment temperatures were obtained by differential scanning calorimetry, in which the glass transition and crystallization onset temperatures were determined. The presence of HCA was investigated by Fourier transform infrared spectroscopy as a function of immersion time in SBH solution. X-ray diffraction were used for the identification of the crystalline phases present in the glass-ceramics. The glass-ceramics with the lowest time for growth of the hydroxycarbonate apatite layer in SBF solution were 2Na2O.CaO.3SiO2+6% in weight of P_2O_5 and 10% in weight of SrO heat treated for 620°C/16h and $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$+6% in weight of P_2O_5 and 10% in weight of K_2O heat treated at 550°C/8h. The HCS layer was observed after 15 days of immersion for both glass-ceramics.

Keywords: Biomaterials, *in vitro* bioactivity, hydroxycarbonate apatite

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama ternário do sistema Na_2O-CaO-SiO_2 que Larry Hench utilizou para compor o vidro 45S5®. 15

Figura 1.1: Esquema de entalpia versus temperatura para uma substância formadora de vidro que mostra quatro estados distintos: líquido (L), líquido super-resfriado (LSR), vidro (V) e cristal (C). T_f = ponto de fusão ou temperatura liquida, T_g = temperatura de transição do vidro. 18

Figura 1.2: Diagrama de fases para metassilicatos de sódio e cálcio. 20

Figura 1.3: Dependência do número de cristais nucleadas (N) em função do tempo de aquecimento (t) entre 450°C e 550°C. 21

Figura 1.4: Taxa de nucleação estacionária em função da temperatura. 21

Figura 1.5: Cronologia das aplicações especiais de vidros bioativos fora do sistema esquelético. 23

Figura 2.1: (a) Esquema do aparato do DSC. (b) Esquema da célula que abriga as amostras no DSC. 28

Figura 2.2: Diagrama representando a dedução da lei de Bragg. 29

Figura 2.3: Diagrama dos níveis de energia e suas transições de um oscilador. 32

Figura 2.4: Esquema para comparação entre microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura. 33

Figura 3.1: Estufa e tubos em que ficaram armazenadas as amostras no ensaio *in vitro.* 39

Figura 4.1: DSC encontrados para cada vidro do sistema $2Na_2O$-1CaO-$3SiO_2$ variando-se a concentração de P_2O_5 (0%, 6% e 12%). As temperaturas de transição vítrea (T_g) estão indicadas. 41

Figura 4.2: Curvas de DSC encontrados para cada vidro do sistema $2Na_2O$-1CaO-$3SiO_2$ com adições de K_2O e variação da concentração de P_2O_5. As temperaturas de transição vítrea (T_g) e de mínimo de cristalização (T_x) estão indicadas. 42

Figura 4.3: Curvas de DSC encontrados para cada vidro do sistema 2Na2O-1CaO-$3SiO_2$ com adições de SrO e variação da concentração de P_2O_5. As temperaturas de transição vítrea (T_g) e de mínimo de cristalização (T_x) estão indicadas. 43

Figura 4.4: Curvas de DSC encontrados para cada vidro do sistema $2Na_2O$-$1CaO$-$3SiO_2$ com adições de K_2O e SrO e variação da concentração de P_2O_5. As temperaturas de transição vítrea (T_g) e de mínimo de cristalização (T_x) estão indicadas. 44

Figura 4.5: Difratograma da amostra de composição $2Na_2O$-$1CaO$-$3SiO_2$ com 12% em peso de P_2O_5 e adição de SrO. 45

Figura 4.6: Espectros FTIR por reflectância em função do número de onda obtido para os vidros do sistema de vidros $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$ com diferentes adições de P_2O_5. 46

Figura 4.7: Espectros FTIR por reflectância em função do número de onda obtido para os vidros do sistema de vidros $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$ com diferentes adições e peso de P_2O_5 e K_2O. 46

Figura 4.8: Espectros FTIR por reflectância em função do número de onda obtido para os vidros do sistema de vidros $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$ com diferentes adições e peso de P_2O_5 e SrO. 47

Figura 4.9: Espectros FTIR por reflectância em função do número de onda obtido para os vidros do sistema de vidros $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$ com diferentes adições e peso de P_2O_5 e adições de K_2O e SrO. 47

Figura 4.10: Espectros FTIR por reflectância em função do número de onda obtido para os vidros do sistema de vidros $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$ com adições de (a) 0%em peso de P_2O_5, (b) 6%em peso de P_2O_5 e (c) 12%em peso de P_2O_5. 49

Figura 4.11: Espectros FTIR por reflectância em função do número de onda obtido para os vidros do sistema de vidros $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$ com adições K_2O e de (a) 0%em peso de P_2O_5, (b) 6%em peso de P_2O_5 e (c) 12%em peso de P_2O_5. 50

Figura 4.12: Espectros FTIR por reflectância em função do número de onda obtido para os vidros do sistema de vidros $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$ com adições SrO e de (a) 0%em peso de P_2O_5, (b) 6% em peso de P_2O_5 e (c) 12% em peso de P_2O_5. 51

Figura 4.13: Espectros FTIR por reflectância em função do número de onda obtido para os vidros do sistema de vidros $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$ com adições K_2O, SrO e de (a) 0%em peso de P_2O_5, (b) 6%em peso de P_2O_5 e (c) 12%em peso de P_2O_5. 52

Figura 4.14: Micrografia da superfície do vidro do sistema $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$ com 12% em peso de P_2O_5 após 21 dias imerso em solução de SBF. 54

Figura 4.15: Micrografia da superfície do vidro do sistema $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$ com 12% em peso de P_2O_5 após 30 dias imerso em solução de SBF. 55

Figura 4.16: Difratogramas do sistema $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$ com (a) 0%em peso de P_2O_5, (b) 6%em peso de P_2O_5 e (c) 12%em peso de P_2O_5 após os tratamentos térmicos de 8 e 16 horas. 57

Figura 4.17: Difratogramas do sistema $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$ contendo adição de K_2O e com (a) 0%em peso de P_2O_5, (b) 6%em peso de P_2O_5 e (c) 12%em peso de P_2O_5 após os tratamentos térmicos de 8 e 16 horas. 58

Figura 4.18: Difratogramas do sistema $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$ contendo adição de SrO e com (a) 0%em peso de P_2O_5, (b) 6% em peso de P_2O_5 e (c) 12% em peso de P_2O_5 após os tratamentos térmicos de 8 e 16 horas. 60

Figura 4.19: Difratogramas do sistema $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$ contendo adição de K_2O e SrO e com (a) 0%em peso de P_2O_5, (b) 6% em peso de P_2O_5 e (c) 12% em peso de P_2O_5 após os tratamentos térmicos de 8 e 16 horas. 61

Figura 4.20: Espectros FTIR por reflectância em função do número de onda obtido para as vitrocerâmicas do sistema $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$ com adições de (a) 0%em peso de P_2O_5, (b) 6% em peso de P_2O_5 e (c) 12% em peso de P_2O_5. 64

Figura 4.21: Espectros FTIR por reflectância em função do número de onda obtido para as vitrocerâmicas do sistema $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$ contendo K_2O com adições de (a) 0% em peso de P_2O_5, (b) 6% em peso de P_2O_5 e (c) 12% em peso de P_2O_5. 65

Figura 4.22: Espectros FTIR por reflectância em função do número de onda obtido para as vitrocerâmicas do sistema $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$ contendo SrO com adições de (a) 0% em peso de P_2O_5, (b) 6% em peso de P_2O_5 e (c) 12% em peso de P_2O_5. 66

Figura 4.23: Espectros FTIR por reflectância em função do número de onda obtido para as vitrocerâmicas do sistema $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$ contendo K_2O SrO com adições de (a) 0% em peso de P_2O_5, (b) 6% em peso de P_2O_5 e (c) 12% em peso de P_2O_5. 68

Figura 4.24: Micrografia da superfície da vitrocerâmica do sistema $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$ com 6% em peso de P_2O_5 e adição de SrO tratada por 16 horas e imersa em solução SBF por 15 dias. 71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1: Descrições do uso de vidros bioativos para aplicações em contato com os tecidos moles, incluindo dispositivos implantáveis para a restauração de órgãos e tratamentos terapêuticos. 23

Tabela 3.1: Composições em % em peso dos vidros e a nomenclatura utilizada para cada composição neste trabalho 36

Tabela 3.2: Concentrações iônicas presentes na solução SBF e no plasma sanguíneo. 37

Tabela 3.3: Ordem e reagentes utilizados na produção de solução SBF. 38

Tabela 4.1: Dados utilizados para indexação das bandas referentes ao vidro $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$ 48

Tabela 4.2: Resultados obtidos de bioatividade para as amostras após ensaio *in vitro* em solução SBF. 53

Tabela 4.3: Temperaturas de tratamento para cada composição de vidro para obtermos as vitrocerâmicas. 56

Tabela 4.4: Fases cristalinas encontradas para cada composição de acordo com a temperatura de tratamento térmico e tempo de tratamento. 64

Tabela 4.4: Resultados obtidos de bioatividade para as amostras analisadas que sofreram tratamento térmico. 69

LISTA DE SIGLAS

DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DRX	Difração de raios X
FTIR	Infravermelho por transformada de Fourier
HA	Hidroxiapatita
HCA	Hidroxicarbonato apatita
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
SBF	Simulated body fluid (fluido corpóreo simulado)

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO 15

1.PROPRIEDADE DOS VIDROS 18

1.1. CONCEITO DE VIDRO 18

1.2. O SISTEMA $2Na_2O$-1CaO-$3SiO_2$ 19

1.3. BIOATIVIDADE NO SISTEMA $2Na_2O$-1CaO-$3SiO_2$ 22

1.4. EFEITOS DO K_2O E SrO 26

2.TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO 28

2.1. Calorimetria exploratória de varredura - DSC 28

2.2. Difração de raios X – DRX 29

2.3. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR 30

2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 32

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 36

3.1. Preparação dos vidros 36

3.2. Preparo da solução SBF 37

3.3. Calorimetria Diferencial de Varredura 39

3.4. Difração de raios X 39

3.5. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier 39

3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura 40

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 41

4.1. VIDROS 41

4.1.1 Calorimetria exploratória de varredura- DSC. 41

4.1.2. Difração de raios X 44

4.1.3. Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) 45

4.1.3. Bioatividade nos vidros 48

4.1.3.1. Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) 48

4.1.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). 53

4.2. VITROCERÂMICAS 56

4.2.1. Tratamento térmico 56

4.2.2. Difração de raios X 56

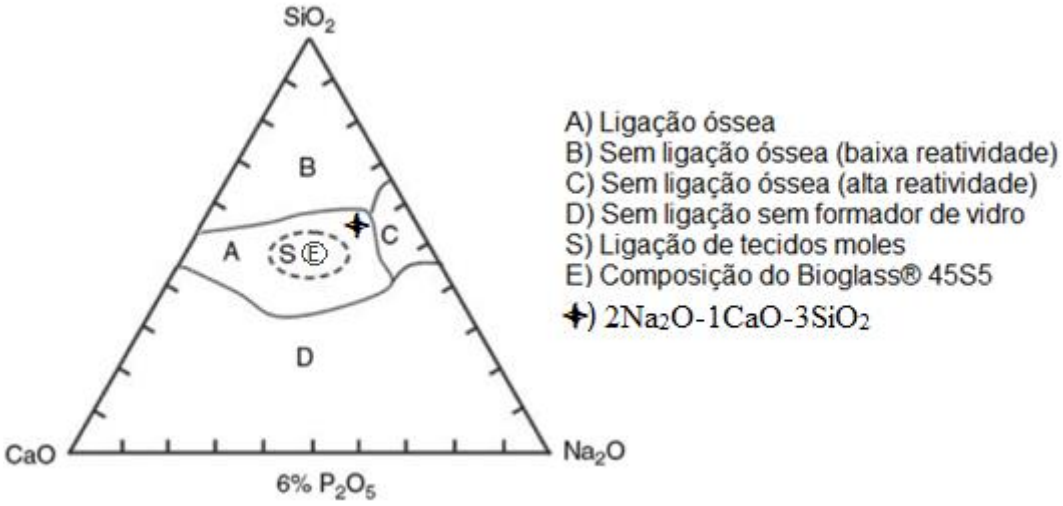
4.2.3. Bioatividade nas vitrocerâmicas 64

4.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). 70
5. CONCLUSÃO 72
6. SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS 73
REFERÊNCIAS 74

INTRODUÇÃO

A descoberta da osseointegração através dos estudos de Per-Ingvar Brånemark em 1965 culminou na busca de novos materiais que pudessem ser aplicados na ortopedia e odontologia. Os primeiros materiais utilizados como implantes eram metais e ligas metálicas, devido às suas propriedades mecânicas (alta resistência mecânica e alta resistência à corrosão) e o fato de serem bioinertes, ou seja, não apresentarem rejeição na ligação com o tecido hospedeiro. O uso de vidros e vitrocerâmicas como implantes surgiu no final na década de 60 com estudos do professor Larry Hench na Universidade da Florida (HENCH;1971,1972). A busca por uma composição de um vidro que fosse bioativo resultou na descoberta do sistema Na_2O-CaO-SiO_2–P_2O_5 com alta taxa de cálcio. Através do diagrama ternário Na_2O-CaO-SiO_2 foram desenvolvidas as três principais composições (figura 1).

Figura 1 - Diagrama ternário do sistema Na_2O-CaO-SiO_2 que Larry Hench utilizou para compor o vidro 45S5®



Fonte: Adaptado de: HENCH, 1991.

No diagrama, a região centrada marcada por E apresenta as composições dos vidros que possuem alta bioatividade no sistema selecionado. Composições que possuem concentrações de SiO_2 entre 50 a 60% em peso, possuem baixas taxas de ligação com o tecido ósseo. A região B apresenta concentrações de SiO_2 acima de 60% e com isso não apresenta ligação com o tecido ósseo, sendo assim, um material bioinerte. A região S

representa os vidros com taxas rápidas de reação superficial e que são capazes de interagir com o tecido conjuntivo, podendo ser utilizados em aplicações na odontologia.

O vidro com a composição de 45% de SiO_2, 24,5% de Na_2O, 24,5% de CaO e 6% em peso de P_2O_5 foi selecionado por ter uma grande quantidade de CaO com um pouco de P_2O_5 numa matriz de SiO_2-Na_2O (HENCH et al, 2010). Nos estudos de Hench o vidro foi transformado em pequenos implantes retangulares para testes em um modelo de implante femoral desenhado para um rato 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 e os resultados foram publicados em um artigo em 1971 no *Journal of Biomedical Materials Research* fornecendo 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 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* 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. Kokubo e Takadama (2006) utilizaram uma solução de SBF (Simulated Body Fluid) para realizar os testes de bioatividade. Essa solução possui uma concentração de íons equivalente ao do plasma sanguíneo humano, viabilizando os estudos nos ensaios *in vitro*.

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 $2Na_2O$-$1CaO$-$3SiO_2$ com diferentes adições de P_2O_5, K_2O e SrO. O vidro $2Na_2O$-$1CaO$-$3SiO_2$ tem a composição muito próxima ao material mais bioativo, o Biolgalss® 45S5, porém ele é pouco estudado e é um dos poucos que cristaliza no volume. A adição dos óxidos de potássio e estrôncio foi realizada a fim de estudar os efeitos dessas adições na bioatividade dos vidros e vitrocerâmicas. A adição de potássio permite uma melhora no efeito de cristalização do vidro, que pode ocorrer durante a fusão (BELLUCCI; CANNILLO; SOLA, 2011). O estrôncio como dopante aumenta a formação da apatita, permitindo uma melhora na

ligação dos osteoblastos e sua proliferação (FREDHOLM; KARPUKHINA; BRAUER; JONES; LAW; HILL, 2011).

A organização da dissertação está distribuída da seguinte forma:

No Capítulo 1 é apresentada uma revisão bibliográfica sobre os vidros, especialmente sobre o sistema $2Na_2O1CaO_3SiO_2$-P_2O_5 e sobre a adição dos óxidos K_2O e SrO para este sistema. Ainda é realizado 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.

O Capítulo 3 descreve os detalhes na preparação 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 $2Na_2O1CaO_3SiO_2$-P_2O_5 com a adição dos óxidos K_2O e SrO, o tratamento térmico realizado a partir dos resultados obtidos pela análise térmica através da calorimetria exploratória diferencial (DSC) para obtenção das vitrocerâmicas e avaliação da sua bioatividade através da análise de infravermelho por transformada de Fourier.

O Capítulo 5 apresenta as principais conclusões obtidas do trabalho, e algumas sugestões para trabalhos futuros.

1. PROPRIEDADE DOS VIDROS

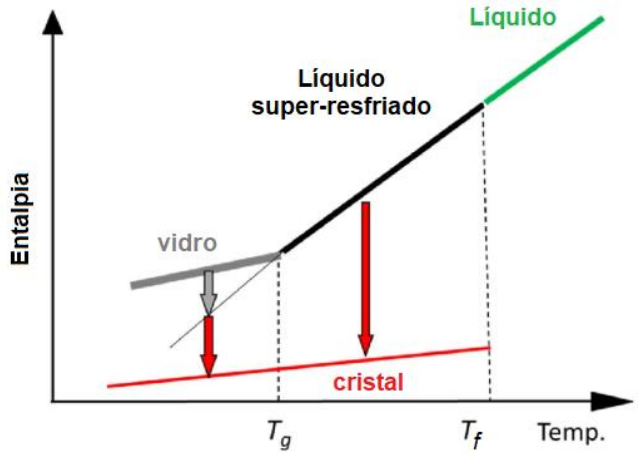
Na presente seção serão apresentados conceitos, propriedades e características dos vidros, priorizando o sistema $2Na_2O$-$1CaO$-$3SiO_2$-P_2O_5 e os efeitos das adições de K_2CO_3 e $SrCO_3$.

1.1. CONCEITO DE VIDRO

Os primeiros vidros utilizados pela humanidade datam de 6 mil anos. A palavra "vidro" tem sido tradicionalmente associada com produtos inorgânicos de fusão que foram resfriados para uma condição rígida sem cristalização (ZANOTTO; MAURO, 2017). O método da fusão não é o único a ser empregado na fabricação de vidros. Outros métodos, como sol-gel, deposição de vapor, também são utilizados.

Para entender a natureza de algumas características dos vidros, o gráfico de entalpia versus temperatura apresentado na figura 1.1 pode elucidar alguns dos principais conceitos chaves desse material.

Figura 1.1: Esquema de entalpia versus temperatura para uma substância formadora de vidro que mostra quatro estados distintos: líquido (L), líquido super-resfriado (LSR), vidro (V) e cristal (C). T_f = ponto de fusão ou temperatura líquida, T_g = temperatura de transição do vidro.



Fonte: Adaptado de ZANOTTO; MAURO, 2017.

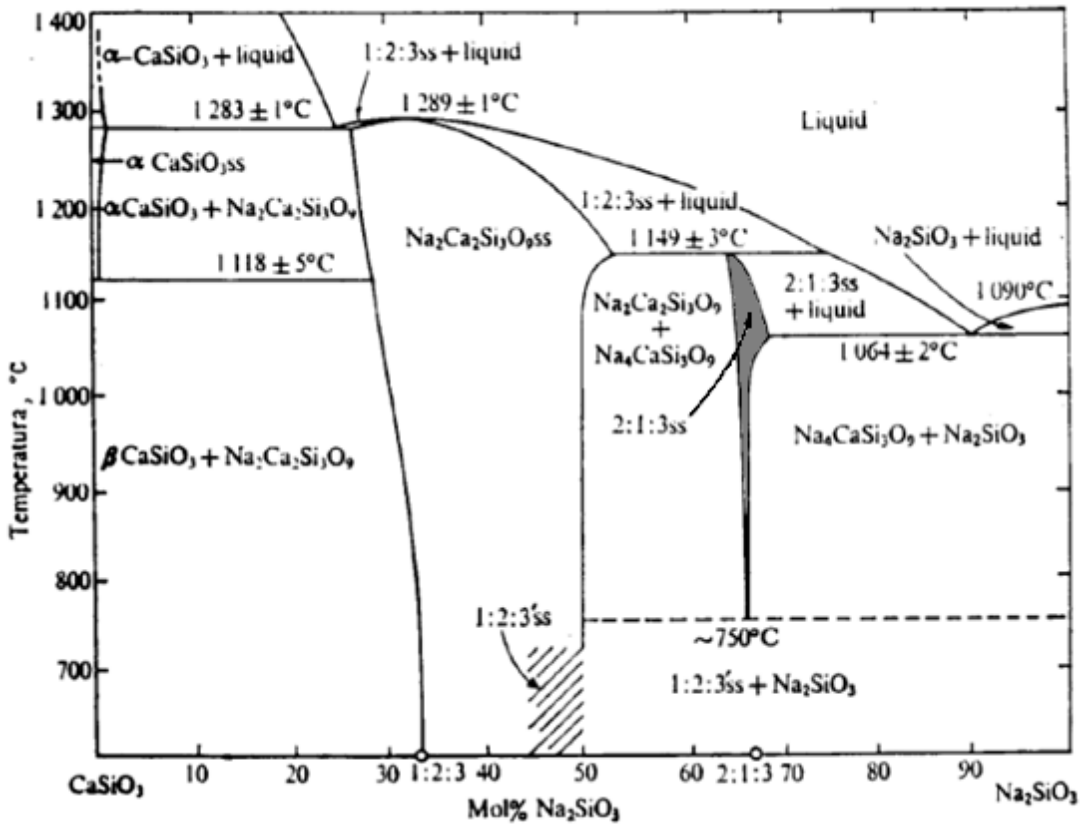
Acima da temperatura de fusão (T_f) tem-se apenas os líquidos termodinamicamente estáveis (L), eles nunca cristalizam. Entre as regiões da temperatura de fusão e a temperatura de transição vítrea (T_g) encontram-se os líquidos super-resfriados. Esses líquidos são metaestáveis, ou seja, uma barreira termodinâmica deve ser

superada para a ocorrência de nucleação de cristais e, eventualmente, a sua cristalização após algum tempo, como indicam as setas vermelhas. Os vidros (V) existem abaixo da temperatura de transição vítrea, T_g. Eles são termodinamicamente instáveis e relaxam espontaneamente em direção ao estado líquido super-resfriado a qualquer temperatura diferente de zero (seta cinza na figura 1.1). Os cristais (C) são verdadeiros sólidos com estruturas atômicas bem organizadas a curto, médio e longo alcance, que são termodinamicamente estáveis abaixo de T_f (ZANOTTO, MAURO, 2017).

1.2. O SISTEMA $2Na_2O$-$1CaO$-$3SiO_2$

O sistema $2Na_2O$-$1CaO$-$3SiO_2$ pode ser obtido facilmente pelo método de fusão. Sua importância se deve por apresentar resultados para testes de bioatividade muito próximos dos obtidos para o Bioglass® 45S5, além de que do ponto de vista das vitrocerâmicas, é a que possui uma taxa de nucleação de cristais elevada em temperaturas relativamente baixas. Outra importante característica desse sistema é a possibilidade de durante a sua fusão ser introduzidas impurezas como óxidos de metais de transição, possibilitando estudos da dinâmica de nucleação cristalina (ZIEMATH, 1990). A figura 1.2 apresenta o diagrama de fases para o intervalo entre as composições de metassilicatos de sódio e de cálcio acima de 750°C no qual esse vidro se encontra. O sistema $2Na_2O$-$1CaO$-$3SiO_2$ (indicado pela área cinza) se decompõem abaixo dessa temperatura em metassilicato de sódio e a fase combeíta ($1Na_2O$-$2CaO$-$3SiO_2$) que é bioativa (PEITL; LATORRE;HENCH, 1996). A fase combeíta é uma solução sólida, podendo existir em uma ampla faixa de composições. A temperatura de transição vítrea T_g, a nucleação cristalina e o crescimento dos núcleos cristalinos ocorrem em temperaturas menores do que 750°C.

Figura 1.2 - Diagrama de fases para metassilicatos de sódio e cálcio.

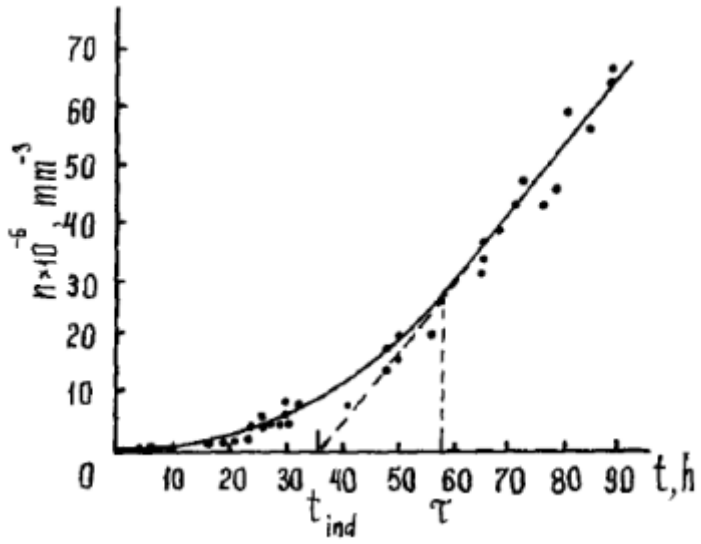


Fonte: Adaptado de ZIEMATH, 1990**.**

Existem poucos trabalhos relatando a nucleação e cristalização desta vitrocerâmica. Dessa forma, no que diz respeito ao desenvolvimento da tecnologia de vidros parcialmente cristalizados, o estudo destes vidros é de importância prática considerável.

Kalinina, Filipovich e Fokin (1980) investigaram as taxas de nucleação e velocidade de crescimento dos cristais do sistema $2Na_2O$-$1CaO$-$3SiO_2$. Em suas investigações conseguiram determinar a dependência das taxas de nucleação estacionárias e não estacionárias de cristais no sistema selecionado. A nucleação estacionária ocorre entre 450°C e 550°C, como mostra a figura 1.3.

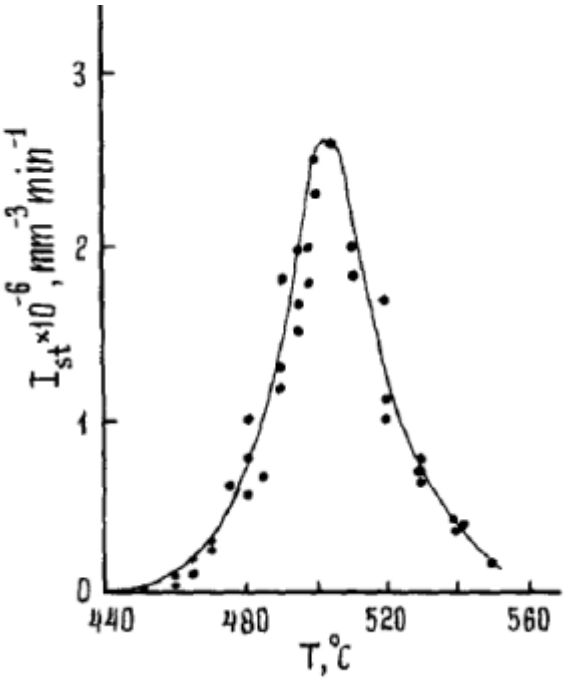
Figura 1.3 - Dependência do número de cristais nucleadas (N) em função do tempo de aquecimento (t) entre 450°C e 550°C.



Fonte: KALININA; FILIPOVICH; FOKIN, 1980.

Através desse estudo, foi possível determinar a temperatura em que a taxa de nucleação estacionária máxima ocorre em T_m=505°C, como mostra a figura 1.4.

Figura 1.4 - taxa de nucleação estacionária em função da temperatura.



Fonte: KALININA; FILIPOVICH; FOKIN, 1980.

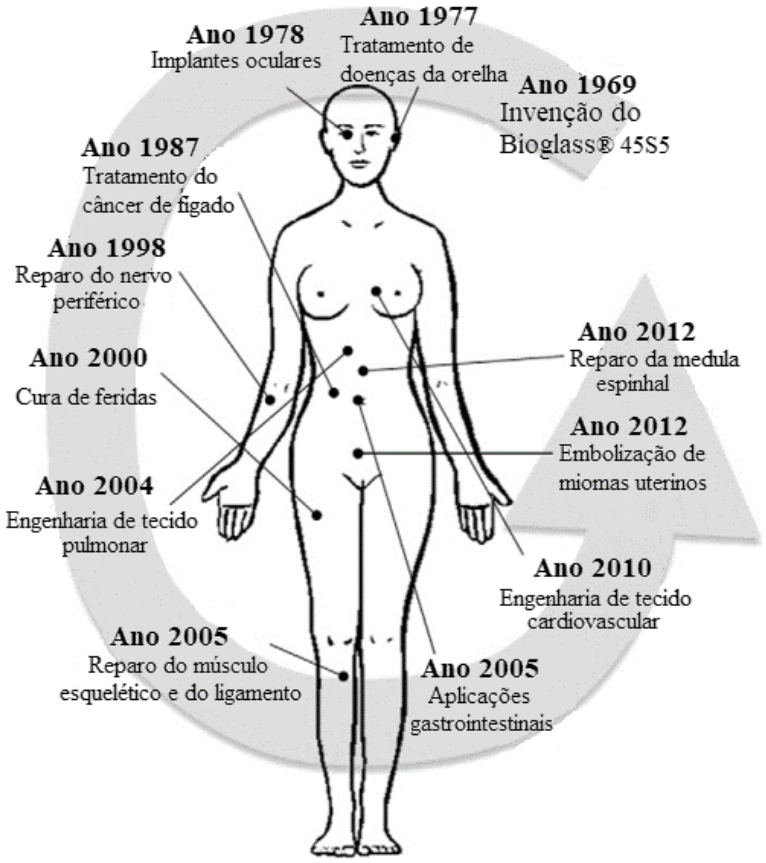
1.3. BIOATIVIDADE NO SISTEMA Na_2O-CaO-SiO_2

A ideia de substituir as partes do corpo danificadas em seres humanos através da implantação de materiais biológicos ou artificiais tem início no Egito Antigo com o uso de próteses de madeiras para os pés e mãos (BAINO et al., 2016). No início do desenvolvimento de biomateriais o foco era a obtenção de materiais que fossem tão inertes quanto possível quando expostos ao ambiente fisiológico. A revolução nessa abordagem inicial dessa geração de biomateriais à substituição de tecidos foi drasticamente alterada quando uma composição especial de vidro, chamada de Bioglass® 45S5, foi obtida pelo Dr. Larry Hench. A composição de vidro continha 45% em peso de SiO_2 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)

Muitos vidros de sílica bioativos são baseados na fórmula do 45S5 (significando 45% em peso de SiO_2, Si como formador de rede e uma razão molar de 5:1 de Ca/P). Os vidros com proporções molares substancialmente mais baixas de Ca para P (na forma de CaO e P_2O_5) não se ligam ao osso (HENCH, 1991). Os vidros, porém, não possuem propriedades mecânicas similares às do tecido ósseo, sendo mais frágeis. Para aperfeiçoamento de tais propriedades, ocorreu o crescimento de pesquisas voltadas para o desenvolvimento cerâmicas bioativas.

Os tratamentos térmicos nos vidros bioativos resultam em vitrocerâmicas com bioatividade semelhante aos dos vidros de origem. 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). A figura 1.5 apresenta um esquema com a cronologia das aplicações especiais de vidros bioativos fora do sistema esquelético. Na Tabela 1.1 estão listados os materiais de implante e suas aplicações. Algumas estão em fase de testes e outras já estão em uso clínico (BAINO, 2016).

Figura 1.5 - Cronologia das aplicações especiais de vidros bioativos fora do sistema esquelético



FONTE: Adaptado de BAINO et al., 2016.

Tabela 1.1: Descrições do uso de vidros bioativos para aplicações em contato com os tecidos moles, incluindo dispositivos implantáveis para a restauração de órgãos e tratamentos terapêuticos.

Aplicação	Material/implante	Uso clínico
Cicatrização de feridas	Suturas poliméricas revestidas com vidro bioativo dopado com Ag, pomadas contendo pó de vidro bioativo, vidro compósito de vidro fibroso ou polímero construído, filmes compostos com vidro dopado com Ag.	Sim
Reparação do nervo periférico	Tubo de vidro fosfato, fibra de vidro com tamanho micro-nano-dimensionado (também em forma oca), pó de vidro de fosfato micro/nano dimensionado/composto de polímero.	Ensaios clínicos estão em andamento

Reparo da medula espinhal	Fibras de vidro de fosfato/compósito de colagénio	Ainda não (poucos estudos em animais estão disponíveis)
Engenharia de tecido muscular	Fibras de fosfato isoladas ou incorporadas em construções compósitas de matriz polimérica.	Ainda não (estudos in vitro com células estão disponíveis)
Reparo do ligamento	Fibras de fosfato	Ainda não (estudos in vitro com células estão disponíveis)
Córnea artificial	vidros porosos ou revestimentos para a ceratoprótese; compósitos de vidro	Ainda não (poucos estudos em animais estão disponíveis)
Implantes orbitais	Vitrocerâmicas porosas, enchimentos de vidro de antigos tratamentos de aderência em implantes de HA porosos, revestimentos de vidro em implantes porosos pré-existentes.	Sim
Cirurgia da orelha média	Estruturas de vitrocerâmica Bioglass® 45S5 ou Ceravital® para substituir ossículos do ouvido médio.	Sim
Implantes cocleares	Bioglass® 45S5 que ancora o implante através do osso temporal do paciente.	Sim
Tratamento do câncer de fígado	Microesferas de vidro injetáveis no sistema Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2	Sim
Tratamento de miomas uterinos	Microesferas de vidro injetáveis no sistema SiO_2-CaO-ZnO-La_2O_3-TiO_2-MgO-SrO-Na_2O	Ainda não (apenas os testes in vitro com células estão atualmente disponíveis)

FONTE: BAINO et al., 2016.

Até o início dos anos 80 acreditava-se que apenas os tecidos calcificados poderiam formar um vínculo com materiais bioativos, porém Wilson e colaboradores mostraram que os tecidos conectivos macios também poderiam se ligar ao 45S5 Bioglass® se a interface fosse imóvel. Após essa descoberta, Wilson e Noletti investigaram a dependência composicional com a bioatividade de vidros bioativos do sistema SiO_2-CaO-

Na_2O-P_2O_5 para tecidos conjuntivos e demonstraram que o material se ligava ao osso desde que a composição não excedesse 52% em peso de SiO_2 (BAINO et. al., 2016). Essa descoberta possibilitou a ampliação do uso clínico do Bioglass® 45S5 e servindo de base para outras composições, como mostra a Tabela 1.1.

O mecanismo de formação da camada de hidroxicarbonato apatita tem sido amplamente estudado *in vitro* e *in vivo*. Esse processo envolve diferentes estágios e no trabalho de Peitl et. al. (2012) são descritos os 5 estágios para a formação de HCA na superfície de um biomaterial. Para materiais com altos níveis de bioatividade esses estágios ocorrem de forma muito rápida.

No estágio I há uma rápida troca de íons Na^+ ou K^+ com H^+ ou $H3O^+$ da solução:

$$Si\text{-}O\text{-}Na^+ + H^+ + OH^- \Rightarrow Si - OH + Na^+_{(solução)} + OH^-$$

No estágio II há perda de sílica solúvel na forma de $Si(OH)_4$ na solução resultante da quebra de ligações Si-O-Si e formação contínua de grupos silanol (Si-OH) na interface do material:

$$2(Si\text{-}O\text{-}Si) + 2(OH) \Rightarrow Si\text{-}OH + OH\text{-}Si$$

No estágio III ocorre a condensação e repolimerização de uma camada rica em SiO_2 na superfície que está carente de cátions alcalinos e alcalinos terrosos:

$$2(Si\text{-}OH) + 2(OH\text{-}Si) \Rightarrow Si\text{-}O\text{-}\ Si\text{-}O\text{-}\ Si\text{-}O\text{-}\ Si\text{-}O\text{-}$$

No estágio IV há migração de grupos Ca^{2+} e PO_4^{3-} para a superfície através da camada rica em SiO_2, seguido pelo crescimento de um filme rico em CaO-P_2O_5 amorfo por incorporação de cálcio e fosfato solúveis a partir da solução.

Por fim, no estágio V ocorre a cristalização do filme de CaO-P_2O_5 amorfo pela incorporação dos ânions OH^- e CO_3^{-2} a partir da solução.

Há grandes diferenças na ligação óssea para implantes biológicos que dependem da composição química do material, quantidade de fase vítrea presente, solubilidade e diversos outros fatores (PEITL et. al., 2001). De acordo com Hench (1994) os materiais biativos são classificados em duas classes: a classe A são os materiais osteoindutivos, que provocam a ligação do tecido ósseo e tecido mole através da proliferação de osteoblastos; a classe B são os osteocondutivos, onde o implante providencia uma interface biocompatível onde os osteoblastos conseguem aderir, crescer sobre todo o material.

Com base nos resultados publicados por Hench em 1971 houve o desenvolvimento de novos biomateriais com diversas aplicações (Tabela 1.1). Um dos materiais que vem tendo destaque é o Biossilicato® que foi desenvolvido no Laboratório de Materiais Vítreos (LaMaV) em São Carlos.

Motivados pelo fato de que ainda os vidros bioativos existentes no mercado possuam grande potencialidade em promover a regeneração do tecido ósseo, porém o baixo desempenho mecânico e a limitada facilidade em usinar esses materiais têm restringido bastante a sua utilização em diversos setores, inclusive na engenharia de tecidos, uma proposta 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 Na_2O-CaO-SiO_2–P_2O_5, denominada Biosilicato® (SIQUEIRA; ZANOTTO, 2011).

O Biosilicato® possui bioatividade tanto quanto os melhores biovidros comerciais, mas apresenta claras vantagens, tais como a ausência de arestas cortantes na forma particulada e a vitrocerâmica parcialmente cristalizada apresenta bioatividade comparável com a do Bioglass® 45S5, resistência à flexão comparável com a vitrocerâmica A-W, com a vantagem de um menor módulo elástico e maior bioatividade, e possui razoável usinabilidade (PEITL, 2012).

1.4. EFEITOS DO K_2O E SrO

Devido a intrínseca fragilidade dos vidros bioativos, algumas aplicações são limitadas, pois não podem suportar cargas mecânicas. A fim de melhorar o desempenho das propriedades destes sistemas, pode ser realizado um tratamento térmico para induzir um processo de cristalização controlada (BELLUCCI, CANNILLO, SOLA, 2011). No entanto, tanto o Bioglass® 45S5 quanto o Biossilicato®, tendem a cristalizar em altas temperaturas devido ao seu conteúdo relativamente baixo em sílica. Pensando nesse problema, algumas pesquisas têm sugerido a adição de óxidos adequados, como o óxido

de potássio, na composição dos vidros bioativos para redução na tendência de cristalização (CANILLO, SOLA, 2009; ZIA et. al., 2016).

A redução na tendência de cristalização através da adição de óxido de potássio pode ser devido à duas hipóteses: (1) à substituição do óxido de potássio ao óxido de sódio e (2) à menor quantidade de óxidos alcalinos (e correspondente menor quantidade de CaO) (BELLUCCI, CANNILLO, SOLA, 2011). Com temperaturas de cristalização mais altas, a tendência de cristalização do vidro durante a fusão diminuiu e a resistência à fratura é melhorada. O K_2O atua como um modificador e provoca uma interrupção da continuidade da rede ao quebrar algumas ligações Si-O-Si, aumentando o número de oxigênios não-ligantes. No entanto, se a quantidade de K_2O adicionado for grande, ele enfraquecerá a rede molecular e ocasionará a diminuição no módulo de elasticidade. A formação de apatita na superfície de vidros bioativos do sistema SiO_2-CaO-Na_2O-P_2O_5 tem uma diminuição com a adição de K_2O, devido à maior durabilidade química que ocorre com a substituição de K_2O por Na_2O (RABIEE et. al., 2015).

O estrôncio é um elemento biologicamente benéfico e abundante em tecidos humanos. A quantidade de estrôncio no esqueleto é de 0,335% do seu teor de Ca e suas características biológicas estão relacionadas à sua correspondência química com o cálcio. Devido a semelhança com o Ca, uma alta concentração de Sr pode se acumular no osso e deslocar o Ca nos processos metabólicos do tecido duro (RABIEE et. al., 2015). O acúmulo de Sr tem sido reportado como promissor no aumento da bioatividade de vidros, pois os íons Sr^{2-} estimulam a formação óssea osteoblástica e inibem a reabsorção óssea osteoclástica tanto *in vitro* quanto *in vivo* (FUJIKURA et. al., 2012).

A presença do estrôncio na rede vítrea também leva a uma diminuição na temperatura de transição vítrea (T_g) e isso é atribuído ao aumento da interrupção da rede de vidro devido ao tamanho do íon de estrôncio ser um pouco maior que o íon de cálcio, bem como a força de ligação Sr-O ser mais fraca (SALMAN et. al., 2011).

Diante dessas características encontradas para adição dos óxidos de potássio e de estrôncio, esperamos conseguir melhorar os resultados de bioatividade encontrados por Dechandt (2015) para os vidros e vitrocerâmicas do sistema Na_2O-CaO-SiO_2–P_2O_5.

2.TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Neste capítulo será apresentada uma breve introdução de cada técnica de caracterização utilizada neste trabalho bem como seus conceitos físicos.

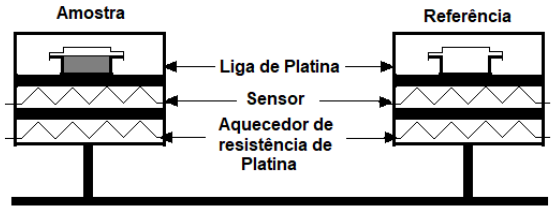
2.1. Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC

É o método mais utilizado para análises térmicas. Pode ser usado para investigar uma grande variedade de materiais como sólidos compactos, plásticos, borrachas, resinas ou outros materiais orgânicos, cerâmicas, vidros, compósitos, metais, pós como fármacos ou minerais, fibras, amostras viscosas, cremes ou gel e líquidos.

Várias informações podem ser obtidas através das medições no DSC, tais como temperaturas de fusão, cristalização, transição polimórfica e transição vítrea; entalpia, cristalização de substâncias semicristalinas, estabilidade térmica, estabilidade oxidativa, grau de cura em resinas, puridade eutética, calor específico C_0 dentre outras.

O DSC consiste de um forno e um sensor integrado com posições designadas para dois cadinhos: um para a referência e outro para a amostra. O sensor é conectado a dois termopares, e permite a leitura tanto da diferença de temperatura entre a referência e a amostra e a temperatura absoluta, como mostra a figura 2.1. Os eventos térmicos que aparecem na amostra aparecem como desvios na linha de referência na forma de picos negativos ou positivos, dependendo se a energia está sendo fornecida (pico endotérmico) ou se está sendo retirado (pico exotérmico) da amostra, respectivamente (ORÉFICE et. al., 2006).

Figura 2.1: Esquema do aparato do DSC



Fonte: A autora**.**

2.2. Difração de raios X – DRX

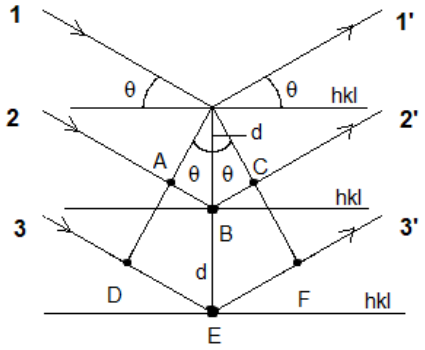
Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a difração de raios x é a mais indicada para a determinação de fases cristalinas. O espalhamento dos fótons de raios X pelos elétrons pode ser coerente ou incoerente. No espalhamento coerente, a onda espalhada possui a mesma fase de energia incidente e direção definida, caracterizando um espalhamento elástico. No espalhamento incoerente, a onda espalhada não possui direção definida e nem a mesma fase de energia da onda incidente – é o chamado Espalhamento Compton (BLEICHER, 2000).

Quando duas ondas em fase incidem no átomo, para que haja uma interferência construtiva, é necessário que seja obedecida a Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2dsen\theta \tag{2.1}$$

onde n é o número de ordem de reflexão, sendo o máximo de difração de 1ª ordem o mais intenso, λ é o comprimento de onda do raio X incidente, d é a distância interplanar, e θ é o ângulo de incidência com o plano considerado. Bragg postulou que o ângulo de incidência do feixe de raios X é igual ao ângulo de reflexão, ou seja, o raio incidente é refletido de forma especular pelos planos cristalinos. O conjunto de feixes que incidem sobre o conjunto de planos sofre uma interferência construtiva e a condição para que isso ocorra é de que o espaçamento interplanar seja igual a um múltiplo inteiro do comprimento de onda incidente (equação 2.1) (SERNA, 2002). A figura 2.2 apresenta o diagrama esquemático utilizado para mostrar as relações angulares utilizadas na dedução de Bragg.

Figura 2.2: Diagrama representando a dedução da lei de Bragg



Fonte: A autora.

Dessa forma, conhecendo-se o comprimento de onda da radiação incidente, os ângulos de incidência e de reflexão, é possível calcular a distância entre os planos do cristal. Quando a Lei de Bragg é obedecida, há um pico de intensidade, a qual é resultante das interações com nuvens eletrônicas disponíveis no plano cristalino. Os átomos são distribuídos no espaço de maneira que os planos de uma estrutura cristalina tenham diferentes densidades de átomos ou elétrons, o que garante que as intensidades difratadas sejam diferentes para os diversos planos cristalinos, permitindo assim, a caracterização do material.

Na formulação postulada por von Laue, o feixe incidente de raios X interage com os elétrons dos átomos do material e os acelera, de forma que os elétrons espalham a radiação com o mesmo comprimento de onda λ do feixe incidente. A interferência construtiva dessas ondas ocorre em determinadas direções em função da posição dos átomos na estrutura cristalina, originando o pico do elétron livre sobre o qual incide uma onda plana. Porém, a frequência da onda incidente é muito maior que a frequência característica do elétron ligado, o que faz com que o elétron se comporte como um elétron livre (SERNA, 2002).

2.3. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR

A grande quantidade de fenômenos físicos e químicos que ocorrem nas faixas de grandes comprimentos de onda coloca a espectroscopia de infravermelho como uma importante ferramenta no estudo de alterações dessas propriedades no material. Nos sólidos, esses efeitos atuam diretamente nas condutividades elétrica e térmica do material e fornecem informações importantes sobre condições composicionais e estruturais (RODRIGUES, 2002).

O fenômeno da absorção (ou emissão) de radiação de um objeto é descrita classicamente como a variação periódica do momento de dipolo elétrico, com a frequência absorvida idêntica à oscilação do dipolo. Dessa forma, a molécula absorverá radiação desde que seu momento de dipolo μ ou uma de suas componentes possa oscilar na mesma frequência da radiação que incide sobre ela (SALA, 1996).

Quando uma molécula oscila, seu momento de dipolo sofre variação. Para moléculas diatômicas, a única coordenada normal do sistema coincide com a coordenada interna de ligação q. Dessa maneira, podemos expandir o momento de dipolo molecular em série de Taylor para cada uma das componentes de μ:

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dq}\right)_0 q + ... \quad , \quad (2.2)$$

em que μ_0 é o dipolo permanente, e a derivada em relação a posição é tomada no equilíbrio. A condição para que haja absorção de radiação no infravermelho implica que pelo menos para um dos componentes de μ (μ_x, μ_y ou μ_z) a derivada do dipolo elétrico em relação a coordenada q deve ser diferente de zero.

Quanticamente, dois estados são caracterizados por ψ_m e ψ_n, e a transição se caracteriza pela alteração no momento de dipolo, descrita por:

$$\mu_{mn} = \int \psi_m \mu \psi_n d\tau \quad , \quad (2.3)$$

em termos de suas componentes:

$$(\mu_x)_{mn} = \int \psi_m \mu_x \psi_n d\tau \quad (2.4)$$

$$(\mu_y)_{mn} = \int \psi_m \mu_y \psi_n d\tau \quad (2.5)$$

$$(\mu_z)_{mn} = \int \psi_m \mu_z \psi_n d\tau \quad . \quad (2.6)$$

A interpretação física do momento de transição se dá pela criação de um movimento dos elétrons durante a transição entre os dois estados. A condição para que a transição seja permitida é de que pelo menos uma das integrais seja diferente de zero. A probabilidade de transição $|\mu_{mn}|^2$ é proporcional à intensidade do sinal de infravermelho, que é determinada pelos valores das integrais (SALA, 1996).

Expandindo o momento de transição de momento de dipolo em série de Taylor em função da coordenada generalizada q, obtemos:

$$\mu_{mn} = \mu_0 \int \psi_m \psi_n d\tau + \left(\frac{d\mu}{dq}\right)_0 \cdot \int \psi_m q \psi_n d\tau \quad . \quad (2.7)$$

Pela relação de ortogonalidade das funções de onda ψ_m e ψ_n, a primeira integral do segundo termo é nula, exceto para a situação em que m = n, o que implica na continuidade dos estados, não ocorrendo transição.

As condições que devem ser satisfeitas para que o segundo termo seja diferente de zero são:

i) A derivada em relação a coordenada generalizada q deve ser diferente de zero, ou seja, havendo uma pequena vibração na posição de equilíbrio deve existir a variação do momento de dipolo;

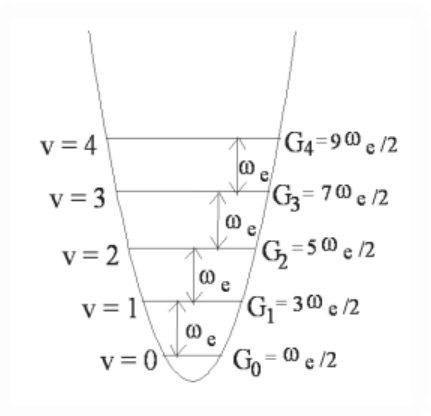
ii) $\int \psi_m q \psi_n d\tau \neq 0$. Para que isso ocorra, o produto entre as duas funções de onda e a coordenada generalizada q, $\psi_m q \psi_n$, deve ser par. Isso decorre do fato que a função q é ímpar, exigindo que as duas funções de onda tenham paridade diferente.

Devido à primeira condição, uma molécula homonuclear não apresenta alteração no seu momento de dipolo, não possuindo um espectro vibracional no infravermelho. No caso de uma molécula heteronuclear, há variação no momento de dipolo devido ao movimento vibracional, sendo a frequência observada como:

$$G_{v+1} - G_v = \omega_e\left(v + \frac{3}{2}\right) - \omega_e\left(v + \frac{1}{2}\right) = \omega_e \quad , \quad (2.8)$$

em que *G* se refere a frequência observada em cada nível de energia, *v* indica o nível de excitação e ω_e a frequência de vibração. A diferença de energia entre um nível e outro se dá exatamente pela frequência vibracional da molécula, como se observa na Figura 2.3.

Figura 2.3: Diagrama dos níveis de energia e suas transições de um oscilador



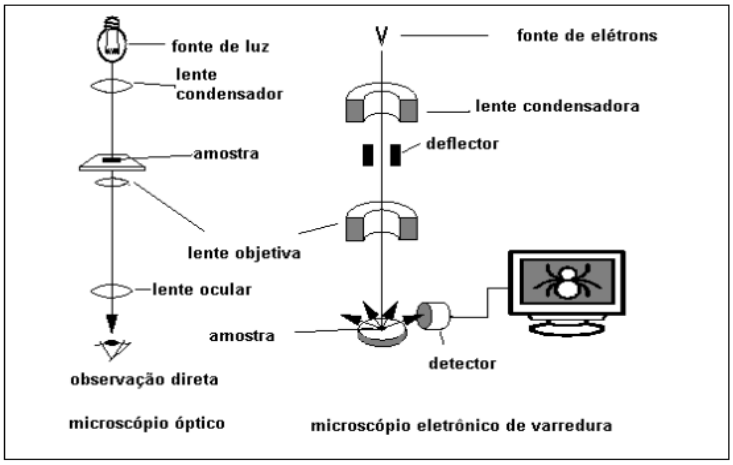
Fonte: SALA, 2008.

2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na análise de novos materiais é essencial investigar sua microestrutura, pois permite conhecer e entender algumas de suas propriedades. Dentre as ferramentas disponíveis, a microscopia eletrônica de varredura é a mais indicada, pois permite um

aumento muito maior do que a microscopia óptica. O limite máximo de resolução dos microscópios ópticos é estabelecido pelos efeitos de difração devido ao comprimento de onda da radiação incidente (DEDAVID et al., 2007), o que acaba limitando a resolução. Um microscópio eletrônico de varredura – MEV, utiliza um feixe de elétrons no lugar da fonte de luz, possibilitando assim solucionar o problema dos efeitos da luz branca nos microscópios ópticos.

Figura 2.4: Esquema para comparação entre microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura



Fonte: DEDAVID et al., 2007.

Os aparelhos modernos permitem aumentos de 300.000 vezes ou mais, para a maior parte de materiais sólidos, conservando a profundidade de campo compatível com a observação de superfícies rugosas. O MEV é um aparelho que pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida (DEDAVID et al., 2007).

O princípio de funcionamento da microscopia eletrônica de varredura consiste em utilizar um feixe de elétrons emitidos por um filamento (usualmente tungstênio) concentrado e reduzido por um sistema de lentes eletromagnéticas, diafragmas e bobinas para explorar a superfície da amostra por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Os sinais emitidos encontram-se sob a forma de elétrons (secundários, retroespalhados, difratados etc) e de fótons (fotoluminescentes e de raios X) os quais são captados por detectores apropriados, sendo processados num sistema de analisador

específico para cada tipo de sinal. Para serem detectados, as partículas e/ou os raios eletromagnéticos resultantes da interação do feixe eletrônico com a amostra devem retornar à superfície da amostra e aí atingirem o detector. A profundidade máxima de detecção, portanto, a resolução espacial, depende da energia com que estas partículas ou raios atingem o detector.

O feixe de elétrons primários é acelerado através de uma diferença de potencial e colimado através de uma coluna óptico-eletrônica. Ao focalizar um ponto da amostra com o feixe são gerados sinais que são captados e amplificados, fornecendo um sinal elétrico que gera a imagem. Um sistema de alto vácuo (da ordem de 10^{-4} Pa) é utilizado para garantir o livre caminho médio dos elétrons.

Os elétrons primários são os elétrons gerados pelo próprio aparelho através do filamento e que incidem sobre a amostra. Os elétrons são gerados e acelerados por um forte campo elétrico e focalizados na superfície do material a ser analisado.

Os elétrons secundários são resultantes da interação inelástica do feixe primário com a amostra. Nestas colisões os elétrons da fonte transferem energia para os elétrons da amostra que estão nas últimas camadas (fracamente ligados ao núcleo) podem ser removidos do átomo, passando a se mover através do material. Estes elétrons quando são removidos próximo à superfície podem ser ejetados da amostra e possuem baixa energia, em torno de 50 eV e formarão imagens com alta resolução.

Os elétrons retroespalhados são elétrons do feixe primário que após sofrerem choques elásticos com o núcleo dos átomos da amostra, escapam do material. Estes elétrons possuem alta energia e resultam em um elevado volume específico da interação e em uma imagem com menor resolução que a originada pelos elétrons secundários. O contraste originado pelos elétrons retroespalhados decorre das diferenças de número atômico dos elementos que compõe a amostra – números atômicos mais elevados retroespalham mais elétrons, resultando em pontos mais brilhantes na superfície da amostra. Com isso, pode-se ter uma ideia da heterogeinidade da composição da amostra (ORÉFICE et al., 2006).

Quando amostras não-condutoras (como por exemplo vidros e vitrocerâmicas) são submetidas à ação do feixe de elétrons, ocorre o carregamento eletrostático da superfície do material. Isso resulta em contrastes irregulares, deformação e deslocamento da imagem e microanálises de regiões diferentes das consideradas. Uma solução para esse

problema é o recobrimento da amostra com um filme fino (10-50 nm) de material condutor que pode ser carbono ou metais preciosos como ouro, prata ou platina. Para evitar que o recobrimento resulte em imagens não verdadeiras deve-se garantir que este siga o contorno da topografia da amostra. Isso pode ser conseguido com a diminuição na energia do feixe de elétrons.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo são apresentados os detalhes dos procedimentos experimentais de preparação dos vidros e vitrocerâmicas, além das condições utilizadas das técnicas de caracterização.

3.1. Preparação dos vidros

Um total de doze amostras do vidro $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$ com concentrações de 0%, 6% e 12% em peso de P_2O_5 e adição de 10% em peso de K_2O e 10% em peso de SrO foram preparadas pelo método da fusão no Laboratório de Propriedades de Propriedades Mecânicas e de Superfície da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG) e Laboratório de Materiais Vítreos – LaMaV - da Universidade Federal de São Carlos.

Para produção dos 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 Biotec com teor de pureza de 99,50%, sílica (SiO_2) da marca Zetasil 3, pentóxido de fósforo (P_2O_5), carbonato de potássio (K_2CO_3) e carbonato de estrôncio ($SrCO_3$) da marca Sigma com teor de pureza de 99,9%. Os pós de carbonato foram secos em estufa a 100°C por 12 horas, pesados e colocados em moinho para mistura por 30 minutos. Em seguida foram levados ao forno em cadinhos de platina a temperatura de fusão de 1400°C por três horas, vertidos por três vezes para não ter formação de bolhas e enfim vertidos no molde cilíndrico e foram recozidos por duas horas à 455° C, para alívio de tensões residuais, e resfriados a uma taxa de 2°C por minuto.

Na Tabela 3.1 estão as composições em % em peso dos vidros estudados nesse trabalho e as nomenclaturas adotadas para facilitar a identificação e que está presente nos resultados e discussões deste trabalho.

Tabela 3.1: Composições em % em peso dos vidros e a nomenclatura utilizada para cada composição neste trabalho

Composição (% em peso)	**Nomenclatura utilizada**
(100% $2Na_2O1CaO.3SiO_2$)	213+0P
(96% $2Na_2O1CaO.3SiO_2$+ 6%P_2O_5)	213+6P

(88% $2Na_2O1CaO.3SiO_2$+12%P_2O_5)	213+12P
(100% $2Na_2O1CaO.3SiO_2$) +10%K_2O	213+0P+K
(96% $2Na_2O1CaO.3SiO_2$+6%P_2O_5) +10%K_2O	213+6P+K
(88% $2Na_2O1CaO3SiO_2$+12%P_2O_5) +10%K_2O	213+12P+K
(100% $2Na_2O1CaO.3SiO_2$) +10%SrO	213+0P+Sr
(96% $2Na_2O1CaO.3SiO_2$+6%P_2O_5) + 10%SrO	213+6P+Sr
(88% $2Na_2O1CaO3SiO_2$+12%P_2O_5) +10%SrO	213+12P+Sr
(100% $2Na_2O1CaO.3SiO_2$) +10%K_2O+10%SrO	213+0P+K+Sr
(96% $2Na_2O1CaO.3SiO_2$+6%P_2O_5) +10%K_2O+10%SrO	213+6P+K+Sr
(88% $2Na_2O1CaO3SiO_2$+12%P_2O_5) +10%K_2O+10%SrO	213+12P+K+Sr

Fonte: A autora.

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 3.2). A solução utilizada no ensaio *in vitro* de bioatividade seguiu a proposta de Kokubo (2006) e foi produzida no Laboratório de Propriedades Mecânicas e de Superfície do Departamento de Física da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG).

Tabela 3.2 - Concentrações iônicas presentes na solução SBF 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.

Como pode ser visto na tabela acima, a única diferença entre as concentrações iônicas está relacionada ao íon HCO^{-3}. 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 (DECHANDT, 2015).

A solução foi preparada utilizando água mili-Q com uma temperatura de 36,5±1°C utilizando os reagentes na ordem listados na tabela 3.3 adicionados um a um em banho-maria (TECNAL modelo TE-054 MAG) à temperatura de 36,5°C. Ao final da produção da solução o pH foi ajustado em 7,45.

Tabela 3.3 - Ordem e reagentes utilizados na produção de solução SBF

REAGENTE	**QUANTIDADE (g)**
NaCl	8,035
$NaHCO_3$	0,355
KCl	0,255
$K_2HPO.3H_2O$	0,231
$MgCl_2.6H_2O$	0,311
HCl 1M	39 Ml
$CaCl_2$	0,292
Na_2SO_4	0,072
$C_4H_{11}NO_3$	6,118

Fonte: Kokubo; Takadama, 2006.

Para a realização dos ensaios foram utilizadas amostras circulares com 1,1 mm de diâmetro com 1,5 mm de espessura. As amostras foram polidas com lixas na granulometria de 600, 800 e 1200 e foram colocadas em tubos tipo *Falcon* com a solução; a quantidade de solução utilizada em cada tubo foi determinada através da seguinte equação:

$$V_S = \frac{S_a}{10} \tag{3.1}$$

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 na estufa (TECNAL modelo TE-392/2) a 36,5°C, como mostra a figura 3.1:

Figura 3.1: Estufa e tubos em que ficaram armazenadas as amostras durante ensaio *in vitro*

Fonte: A autora.

3.3. Calorimetria Exploratória de Varredura

Os DSC's dos vidros foram realizados no Complexo de Laboratório Multiusuários (C-Labmu) da Universidade Estadual de Ponta Grossa. Para esta análise a taxa de aquecimento foi de 10°C/min até 1200°C. Foram utilizados cerca de 30 mg de pó de amostra em cada medida. Os cadinhos utilizados para a medida foram de platina.

3.4. Difração de raios X (DRX)

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 difratrômetro da marca Rigaku (modelo Ultima IV), com radiação de CuKα, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA em geometria Bragg-Brentano. Os ensaios foram realizados no modo contínuo com velocidade de 2°/min com passo de 0,02° e no intervalo de 2θ = de 5° a 80°. As amostras foram polidas no mesmo dia da análise, pois a superfície reage com o ar atmosférico.

3.5. 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 em um período de até 8 horas. As mesmas foram todas realizadas no Complexo de Laboratórios Multiusuários (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}.

3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura -MEV

Foram utilizados os equipamentos Vega3 e Mira3 ambos da TESCAN do Complexo de Laboratórios Multiusuários (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 s com uma corrente de 15 mA com uma voltagem de 20 kV. As medidas foram realizadas até 5 h após as amostras serem retiradas da solução de SBF.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

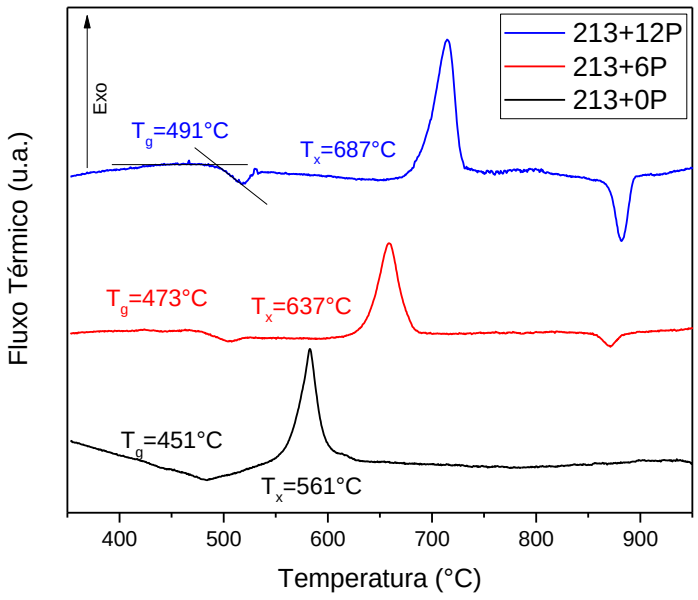
Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir das técnicas de caracterização para os vidros e vitrocerâmicas, bem como as suas respostas para a bioatividade.

4.1.VIDROS

4.1.1 Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC.

A figuras 4.1 apresenta as curvas de DSC obtidas para os vidros na composição $2Na_2O$-$1CaO$-$3SiO_2$ com variação na porcentagem em peso da concentração de P_2O_5 (0%, 6% e 12%). A T_g foi determinada através da intersecção do prolongamento das retas correspondentes à transição vítrea, como indicado na primeira curva da figura 4.1.

Figura 4.1: DSC encontrados para cada vidro do sistema $2Na_2O$-$1CaO$-$3SiO_2$ variando-se a concentração de P_2O_5 (0%, 6% e 12%). As temperaturas de transição vítrea (T_g) e de onset de cristalização (T_x) estão indicadas.



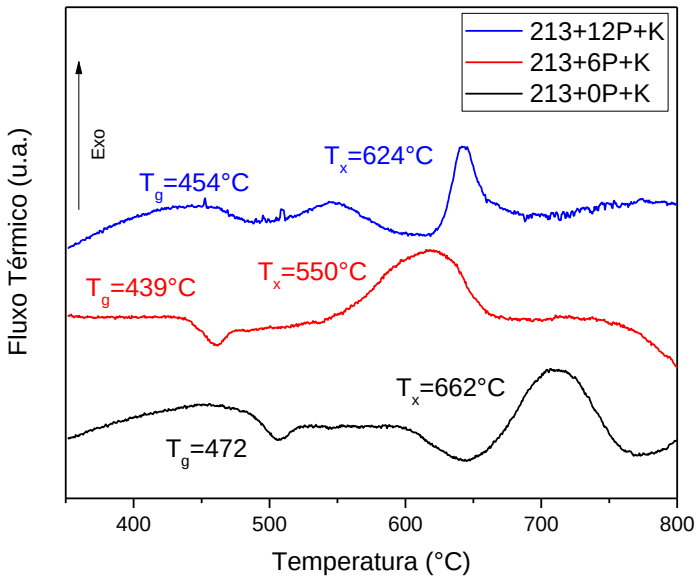
Fonte: A autora.

Houve uma variação de 20°C na temperatura de transição vítrea (T_g) em função da quantidade de P_2O_5 adicionado. O início da temperatura de cristalização é também

afetado com o aumento da concentração de fósforo. Pode-se observar que o pico da temperatura máxima de cristalização para o vidro sem fósforo é ~582°C. A adição de 6% de P_2O_5 ocasionou um aumento na temperatura máxima de cristalização para ~659°C. O aumento para 12% de P_2O_5 provoca o aumento na temperatura de cristalização para ~714°C. A partir dessas informações definimos as temperaturas onde ocorre o início da cristalização (onset) como a temperatura dos tratamentos térmicos, indicadas por T_x, uma vez que a cristalização destes vidros é muito rápida. Os valores obtidos de T_g para a composição contendo 6% em peso de P_2O_5 estão de acordo com os encontrados por Dechandt (2015). Em Ziemath (1990) foram obtidos valores de T_g para o vidro $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$ que variavam de 461 a 484°C, sendo assim muito mais próximas para as amostras estudadas neste trabalho.

A figura 4.2 apresenta as curvas de DSC obtidas para os vidros na composição $2Na_2O$-$1CaO$-$3SiO_2$ com adições de K_2O para cada variação de P_2O_5 na composição.

Figura 4.2: Curvas de DSC encontrados para cada vidro do sistema $2Na_2O$-$1CaO$-$3SiO_2$ com adições de K_2O e variação da concentração de P_2O_5. As temperaturas de transição vítrea (T_g) e de mínimo de cristalização (T_x) estão indicadas.



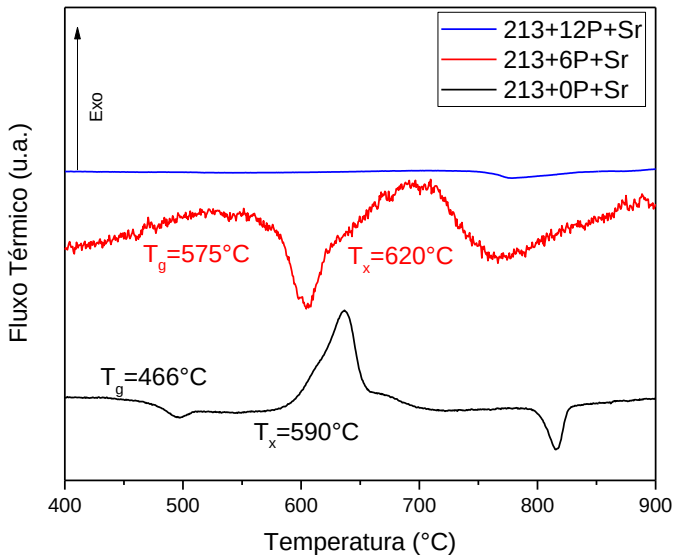
Fonte: A autora.

As temperaturas de transição vítrea (T_g) e de cristalização no onset (T_x) sofreram um deslocamento em comparação com as curvas apresentadas em 4.1. As temperaturas

de transição vítrea (T_g) dos vidros contendo 6% e 12% em peso de P_2O_5 com adição de K_2O apresentaram valores de ~439°C e ~454°C, respectivamente. Esses valores, comparados com os mesmos vidros sem adição de K_2O tiveram uma diminuição nas suas T_g em desacordo com o que foi encontrado por Salman et al. (2011), o que pode ser devido a quantidade presente dos óxidos de P_2O_5 e K_2O. Os vidros contendo 0% e 6% em peso de P_2O_5 com adição de K_2O apresentaram alargamento no pico de cristalização máxima.

A figura 4.3 apresenta as curvas de DSC obtidas para os vidros na composição $2Na_2O$-$1CaO$-$3SiO_2$ com adições de SrO para cada variação de P_2O_5 na composição.

Figura 4.3: Curvas de DSC encontrados para cada vidro do sistema $2Na_2O$-$1CaO$-$3SiO_2$ com adições de SrO e variação da concentração de P_2O_5. As temperaturas de transição vítrea (T_g) e de mínimo de cristalização (T_x) estão indicadas.



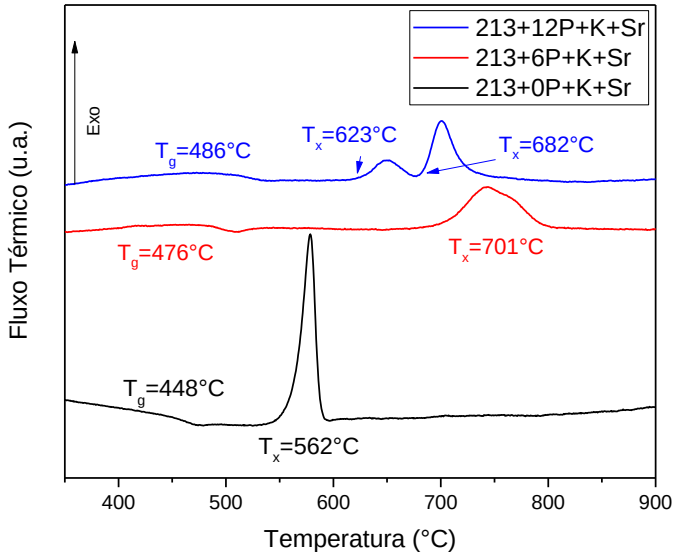
Fonte: A autora.

O vidro contendo 6% em peso de P_2O_5 e adição de SrO cristalizou durante o processo de fusão, o que justifica a curva incomum no DSC. Os vidros contendo 0% e 6% em peso de P_2O_5 e adição de SrO apresentaram temperaturas de transformação vítrea (T_g) e de onset de cristalização (T_x) maiores do que os vidros sem SrO, como apresentado na figura 4.1. Por outro lado, por Du e Xiang (2015) observaram que presença de estrôncio neste tipo de vidro tende a reduzir linearmente as temperaturas de transformação vítrea e de cristalização. Essa discordância de resultados pode ser devido à quantidade de

P_2O_5 e SrO adicionadas as amostras neste trabalho. É possível observar que com o aumento da substituição do óxido de estrôncio, a forma do pico de cristalização tornou-se gradualmente mais ampla, como observado por Fujikura et al. (2012).

A figura 4.4 apresenta as curvas de DSC obtidas para os vidros na composição $2Na_2O$-1CaO-$3SiO_2$ com adições de K_2O e SrO para cada variação de P_2O_5 na composição.

Figura 4.4: Curvas de DSC encontrados para cada vidro do sistema $2Na_2O$-1CaO-$3SiO_2$ com adições de K_2O e SrO e variação da concentração de P_2O_5. As temperaturas de transição vítrea (T_g) e de mínimo de cristalização (T_x) estão indicadas.



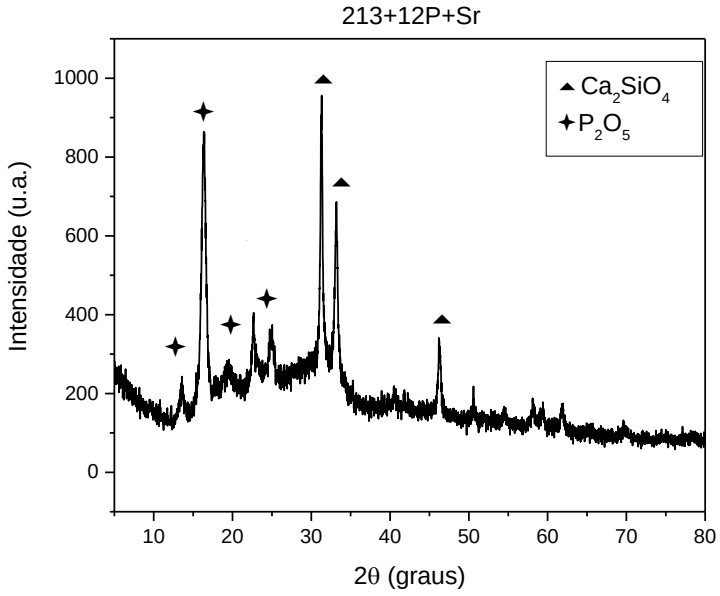
Fonte: A autora.

O vidro contendo 12% em peso de P_2O_5 e adição de K_2O e SrO apresentou dois onset de cristalização (indicado pelas setas em azul) e consequentemente dois picos de cristalização máxima nas temperaturas ~650°C e ~700°C. Em comparação com as curvas apresentadas na figura 4.1, não houve alteração significativa nas T_g dos vidros contendo K_2O e SrO. Já em relação ás temperaturas de cristalização, observa-se um aumento tanto para o vidro contendo 6% e 12% em peso de P_2O_5 mais os dois óxidos.

4.1.2. Difração de raios X

Devido à curva apresentada pelo vidro contendo 12% em peso de P_2O_5 com adição de SrO (figura 4.3), realizamos a difração de raios X para investigar a cristalização da amostra e verificar as fases cristalinas presentes. Para identificarmos as fases presentes nas amostras cristalizadas utilizamos fichas pdf disponíveis no banco de dados compararmos os difratogramas obtidos.

Figura 4.5: Difratograma da amostra de composição $2Na_2O$-$1CaO$-$3SiO_2$ com 12% em peso de P_2O_5 e adição de SrO.



Fonte: A autora.

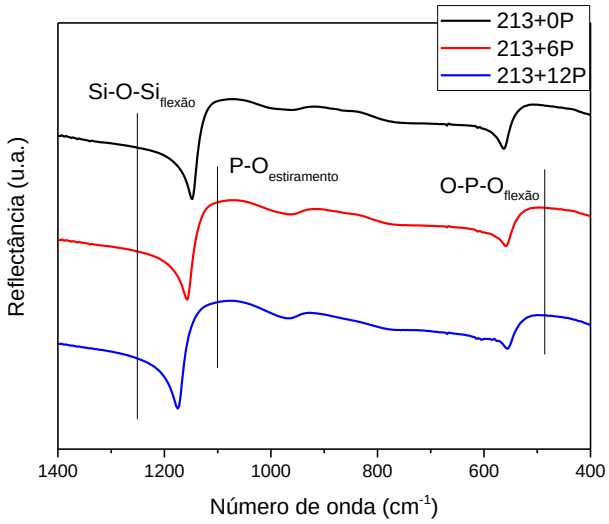
A cristalização do vidro durante sua fusão demonstra que nessa composição o efeito da presença do óxido de estrôncio foi significativo na diminuição das temperaturas de transição vítrea e de cristalização. As principais fases encontradas foram pentóxido de fósforo (pdf n° 84-1120) e silicato de cálcio (pdf n° 23-1042).

4.1.3. Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A análises de FTIR foram realizadas com polimento prévio das amostras, pois as mesmas reagem com o ar atmosférico.

A figura 4.6 apresenta os espectros de infravermelho para as amostras contendo apenas a variação em % em peso de P_2O_5.

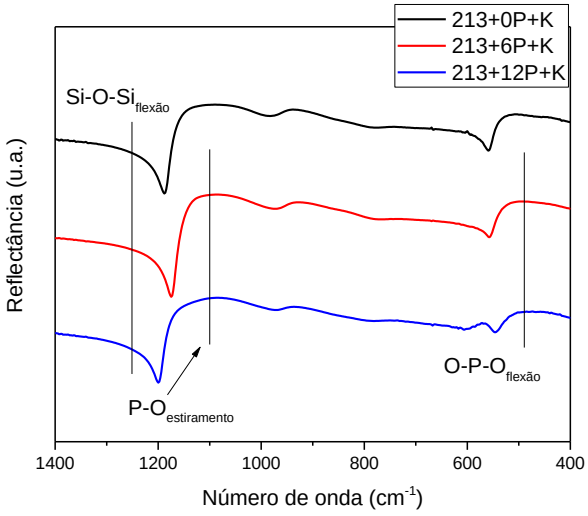
Figura 4.6: Espectros FTIR por reflectância em função do número de onda obtido para os vidros do sistema de vidros $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$ com diferentes adições de P_2O_5.



Fonte: A autora.

A figura 4.7 apresenta os espectros de infravermelho para as amostras contendo a variação em % em peso de P_2O_5 e adição de K_2O.

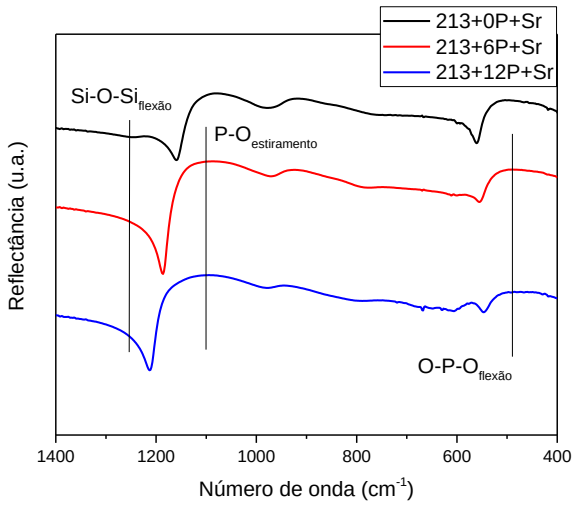
Figura 4.7: Espectros FTIR por reflectância em função do número de onda obtido para os vidros do sistema de vidros $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$ com diferentes adições e peso de P_2O_5 e K_2O.



Fonte: A autora.

A figura 4.8 apresenta os espectros de infravermelho para as amostras contendo a variação em % em peso de P_2O_5 e adição de SrO.

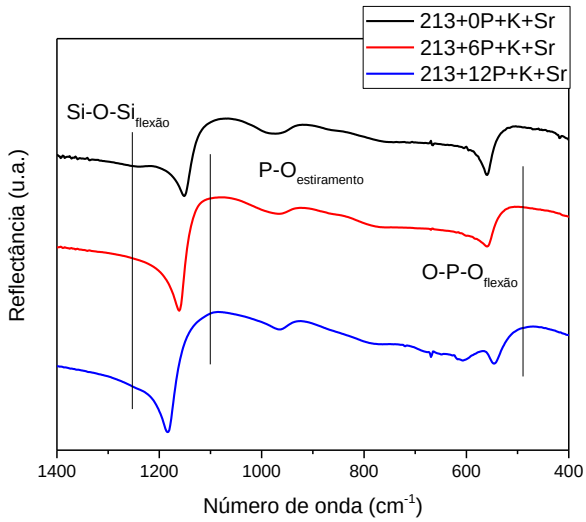
Figura 4.8: Espectros FTIR por reflectância em função do número de onda obtido para os vidros do sistema de vidros $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$ com diferentes adições e peso de P_2O_5 e SrO.



FONTE: A autora.

A figura 4.9 apresenta os espectros de infravermelho para as amostras contendo a variação em %em peso de P_2O_5 e adição de K_2O e SrO.

Figura 4.9: Espectros FTIR por reflectância em função do número de onda obtido para os vidros do sistema de vidros $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$ com diferentes adições e peso de P_2O_5 e adições de K_2O e SrO.



FONTE: A autora.

Não houve mudança significativa no espectro de infravermelho para as três composições de vidro na figura 4.6. As vibrações do tipo flexão localizadas em 1250 e 490 cm^{-1} estão de acordo com Peitl (2013) e Koustsoupoulos (2002) e a vibração do tipo estiramento da ligação P-O como aponta Daguano (2013). Ademais, comparando os espectros obtidos para as amostras contendo adições de K_2O e SrO (figuras 4.7, 4.8 e 4.9) não foram observadas mudanças significativas nos espectros. Na tabela 4.1 apresentam-se os números de onda com as bandas referentes ao vidro $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$ e as respectivas adições de 0%, 6% e 12% em peso de P_2O_5 e dos óxidos K_2O e SrO.

Tabela 4.1: Dados utilizados para indexação das bandas referentes ao vidro $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$

Tipo de vibração molecular	**Número de onda (cm^-)**
$Si\text{-}O\text{-}Si_{flexão}$	1250
$P\text{-}O_{estiramento}$	1100
$O\text{-}P\text{-}O_{flexão}$	490

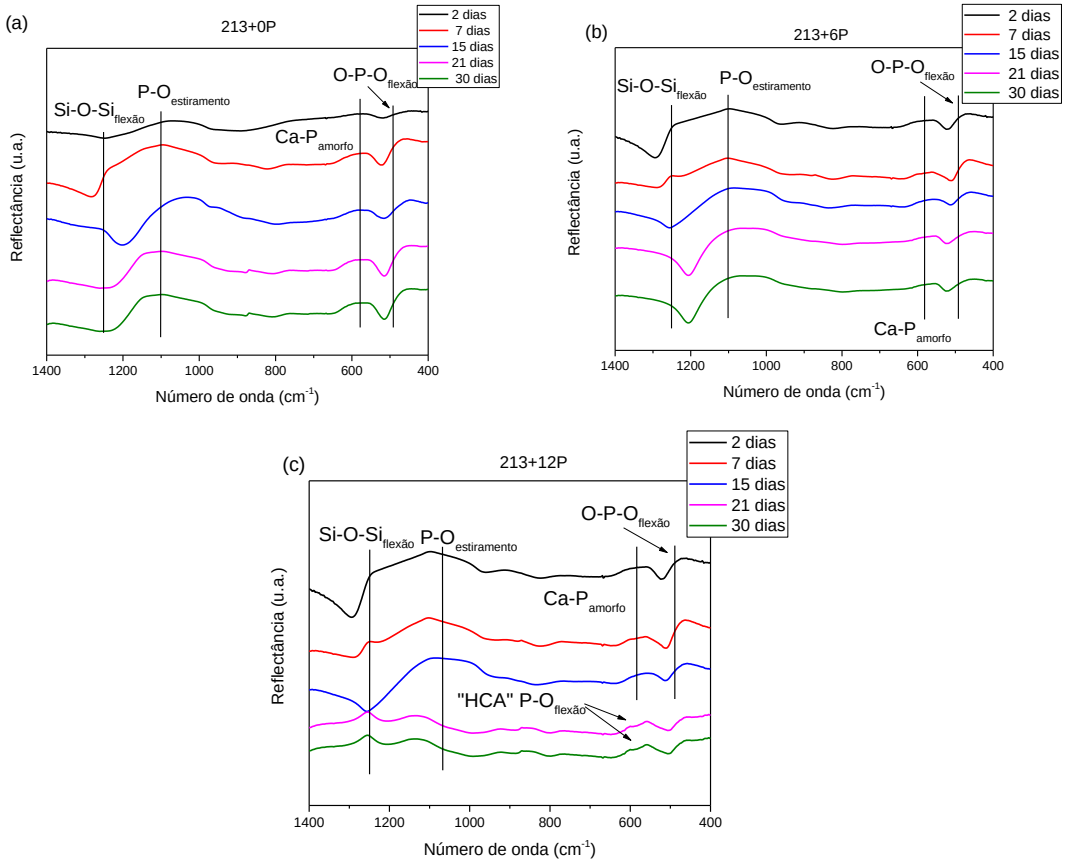
Fonte: A autora.

4.1.3. Bioatividade nos vidros

4.1.3.1.Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A figura 4.10 apresenta os espectros de FTIR obtidos para avaliar a bioatividade das amostras de vidro com 0, 6 e 12% 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). As amostras foram analisadas logo em seguida que foram retiradas do ensaio, para evitar que sofressem alguma reação com o ar atmosférico.

Figura 4.10: Espectros FTIR por reflectância em função do número de onda obtido para os vidros do sistema de vidros $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$ com adições de (a) 0% em peso de P_2O_5, (b) 6% em peso de P_2O_5 e (c) 12% em peso de P_2O_5.

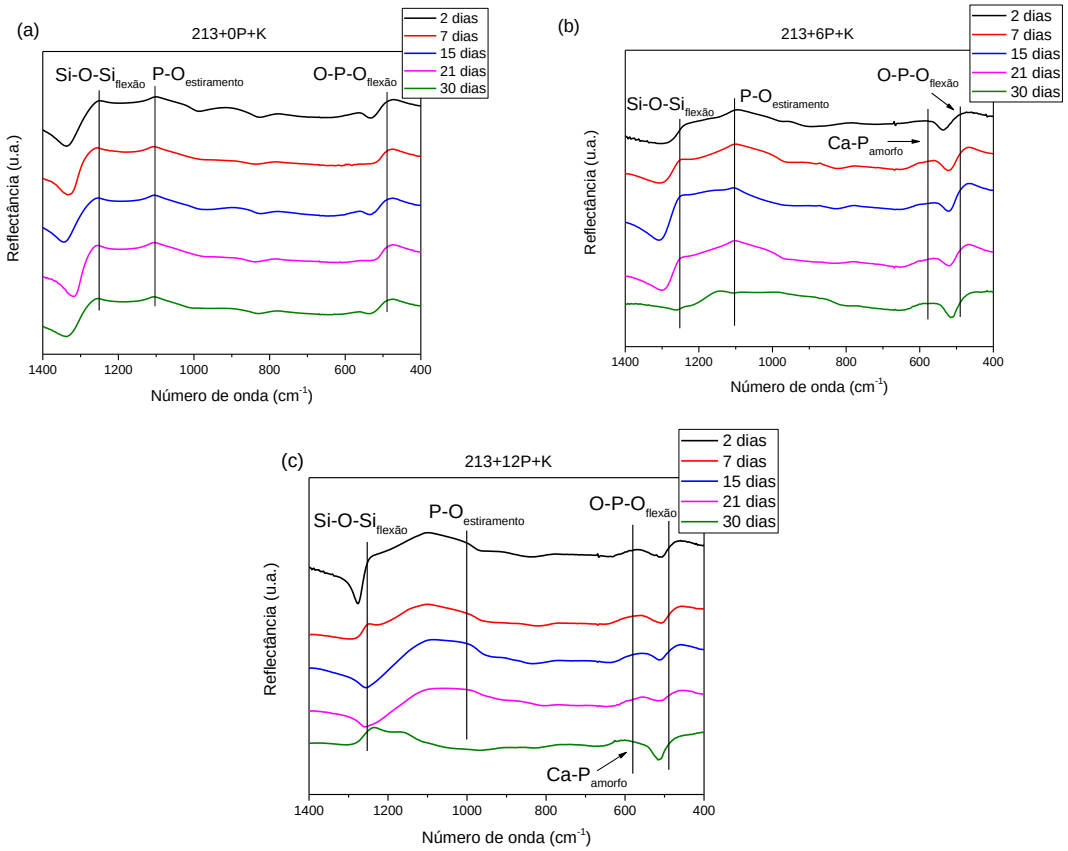


Fonte: A autora.

De acordo com Peitl (1996, 2001) a banda localizada em 1250 cm^{-1}, presente na região compreendida entre 450-4414 cm^{-1}, correspondente a flexão Si-O-Si. Aos vidros contendo fósforo em sua composição podemos atribuir a banda localizada em 1100 cm^{-1} ao estiramento das ligações P-O como coloca Daguano (2013). Em 490 cm^{-1} a vibração molecular do tipo flexão das ligações O-P-O é atribuída por Koustsoupoulos (2001), que são compreendidas na faixa entre 472-602 cm^{-1}. As três composições apresentaram a formação de fosfato de cálcio amorfo (banda em 580 cm^{-1}) na superfície dos vidros após 2 dias em imersão no SBF e é descrito por Daguano et. al (2003) e Peitl (1996, 2001) devido à reação da superfície com a solução do SBF, correspondendo ao estágio IV da formação de HCA. Para amostra contendo 12% em peso de P_2O_5, após 21 dias é possível verificar o aparecimento dos picos característicos de hidroxicarbonato apatita (bandas em 600 e 560 cm^{-1}) (HENCH; 1991, DAGUANO et. al ;2013, PEITL; 1996,2001).

A figura 4.11 apresenta os espectros de FTIR para avaliar a bioatividade obtidos para as amostras de vidro com 0, 6 e 12% em peso de P_2O_5 e adição de K_2O em função do tempo de imersão em solução de SBF.

Figura 4.11: Espectros FTIR por reflectância em função do número de onda obtido para os vidros do sistema de vidros $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$ com adições K_2O e de (a) 0% em peso de P_2O_5, (b) 6% em peso de P_2O_5 e (c) 12% em peso de P_2O_5.

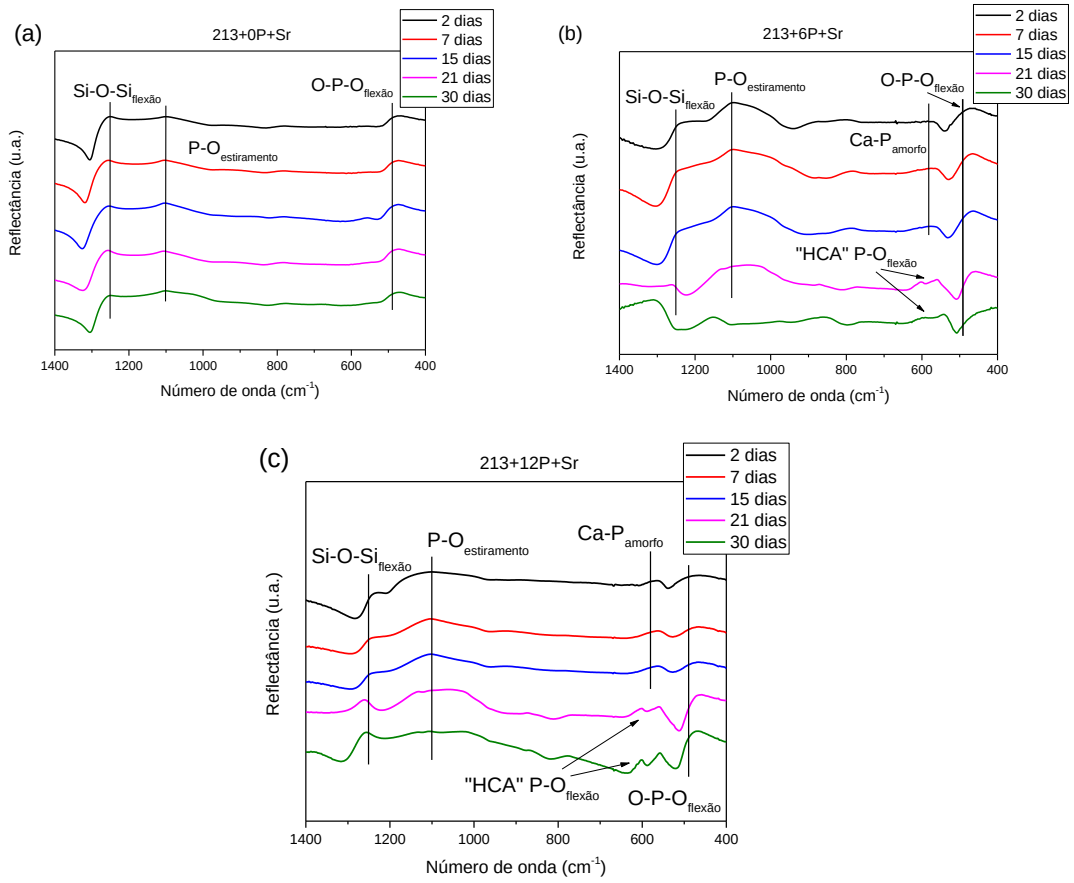


Fonte: A autora.

A curva referente a formação de fosfato de cálcio amorfo é encontrada nas amostras contendo 6% e 12% em peso de P_2O_2. Não se observa a formação de HCA na superfície das amostras em até 30 dias de imersão em solução SBF.

A figura 4.12 apresenta os espectros de FTIR para avaliar a bioatividade obtidos para as amostras de vidro com 0, 6 e 12% em peso de P_2O_5 e adição de SrO em função do tempo de imersão em solução de SBF.

Figura 4.12: Espectros FTIR por reflectância em função do número de onda obtido para os vidros do sistema de vidros $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$ com adições SrO e de (a) 0% em peso de P_2O_5, (b) 6% em peso de P_2O_5 e (c) 12% em peso de P_2O_5.

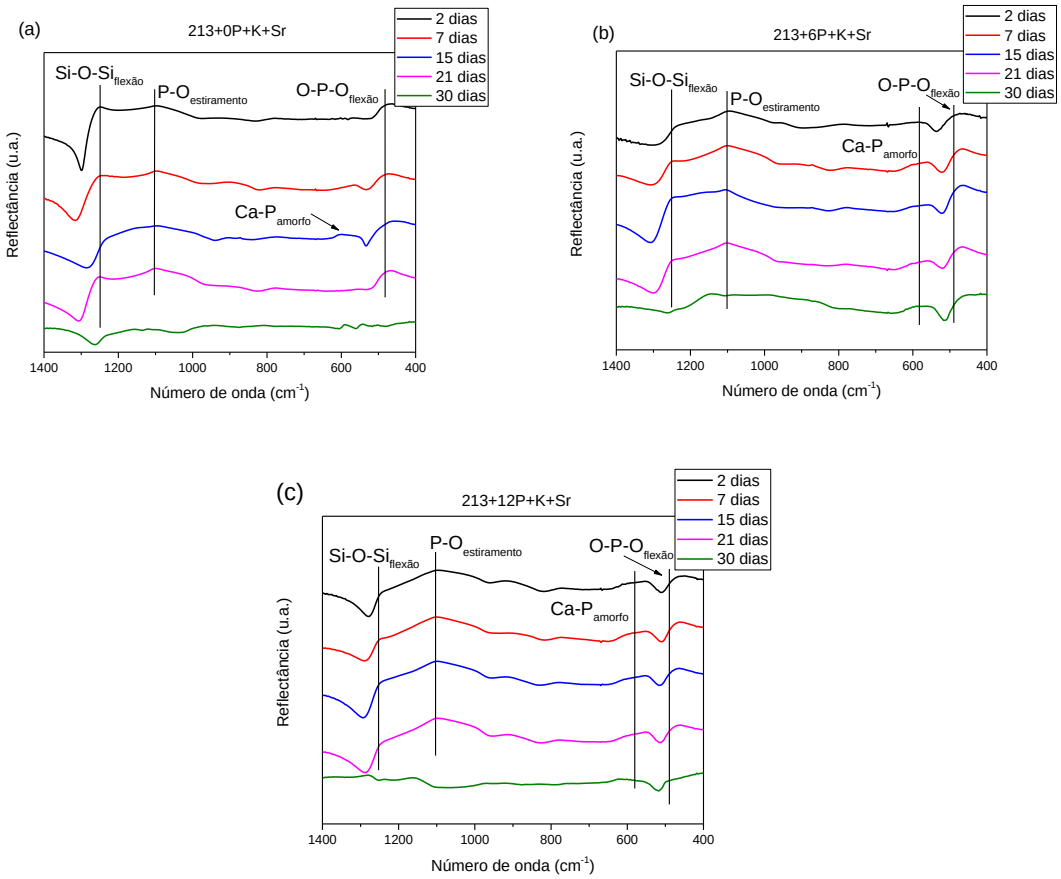


Fonte: A autora.

A composição contendo 6% em peso de P_2O_5 (figura 4.12-b) apresenta formação de fosfato de cálcio amorfo em até 7 dias em imersão em SBF e o pico característico da formação de HCA aparece em até 21 dias em imersão em solução SBF, resultado semelhante ao obtido por Dechandt (2015) para a mesma composição. A composição contendo 12% em peso de P_2O_5 (c) apresenta formação de fosfato de cálcio amorfo após 48 horas em imersão em SBF e o pico característico da formação de HCA aparece em até 21 dias em imersão, com o pico mais evidente em 30 dias.

A figura 4.13 apresenta os espectros de FTIR para avaliar a bioatividade obtidos para as amostras de vidro com 0, 6 e 12% em peso de P_2O_5 e adição de K_2O e SrO em função do tempo de imersão em solução de SBF.

Figura 4.13: Espectros FTIR por reflectância em função do número de onda obtido para os vidros do sistema de vidros $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$ com adições K_2O, SrO e de (a) 0% em peso de P_2O_5, (b) 6% em peso de P_2O_5 e (c) 12% em peso de P_2O_5.



Fonte: A autora.

As amostras contendo juntamente os óxidos de potássio e estrôncio não apresentaram a formação de HCA em até 30 dias de imersão em SBF. Na composição contendo 0% em peso de P_2O_5 observa-se o aparecimento do pico referente a fosfato de cálcio amorfo após 15 dias de imersão em SBF, porém nos seguintes dias de ensaio o pico desaparece. A hipótese é de dissolução na própria solução. As composições contendo 6% e 12% em peso de P_2O_5 apresentaram o pico referente a formação de fosfato de cálcio amorfo após 48 horas de imersão em SBF.

Na Tabela 4.2 é possível visualizarmos melhor os resultados para bioatividade dos vidros que passaram pelo teste *in vitro.*

Tabela 4.2 – Resultados obtidos de bioatividade para as amostras após ensaio *in vitro* em solução SBF.

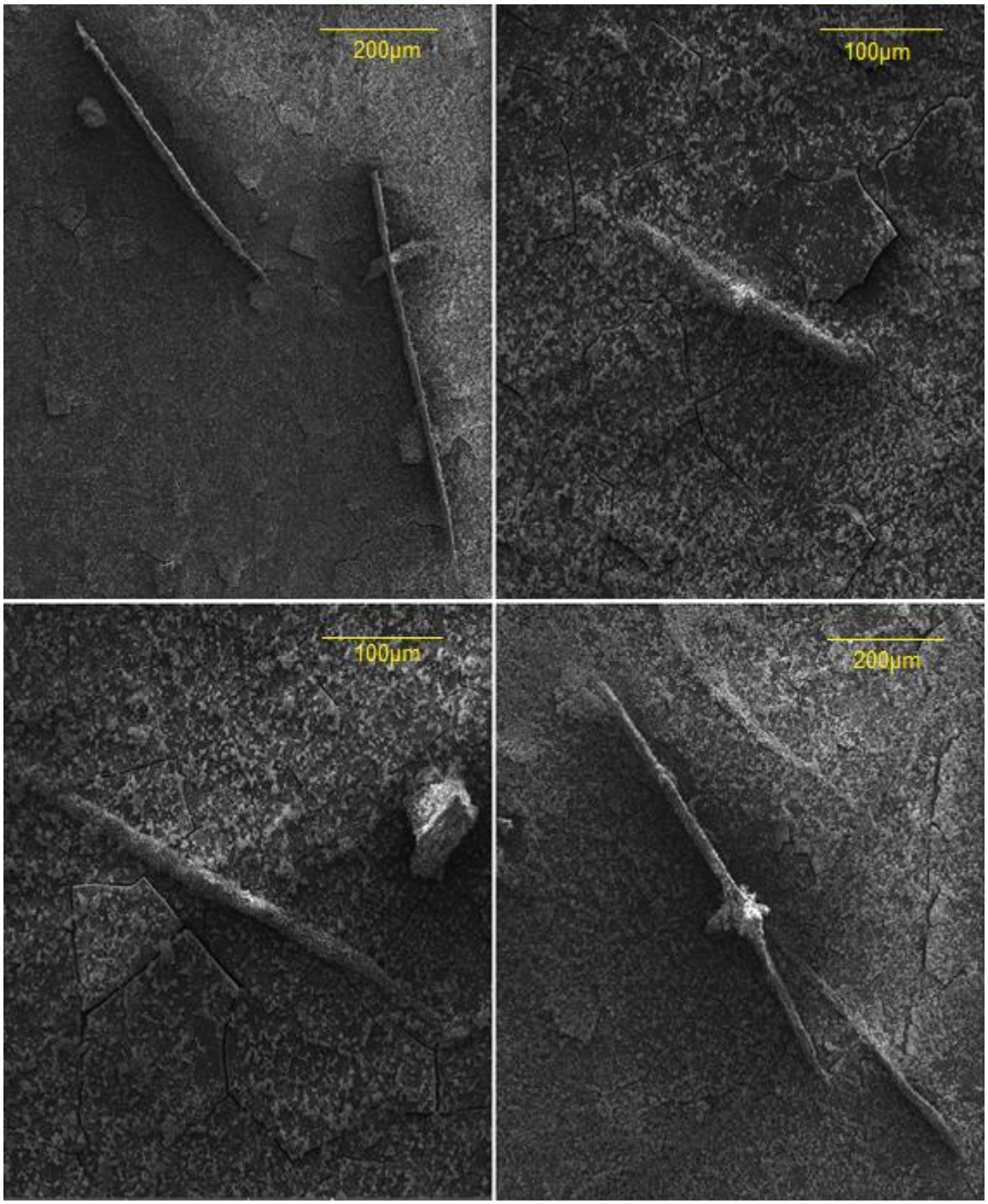
Vidros	**Tempo para formação de Ca-P amorfo**	**Tempo para formação de HCA**
213+0P	2 dias	-
213+6P	2 dias	-
213+12P	2 dias	21 dias
213+0P+K	>30 dias	-
213+6P+K	2 dias	-
213+12P+K	2 dias	-
213+0P+Sr	>30 dias	-
213+6P+Sr	2 dias	21 dias
213+12P+Sr	2 dias	21 dias
213+0P+K+Sr	15 dias	-
213+6P+K+Sr	2 dias	-
213+12P+K+Sr	2 dias	-

Fonte: A autora.

4.1.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

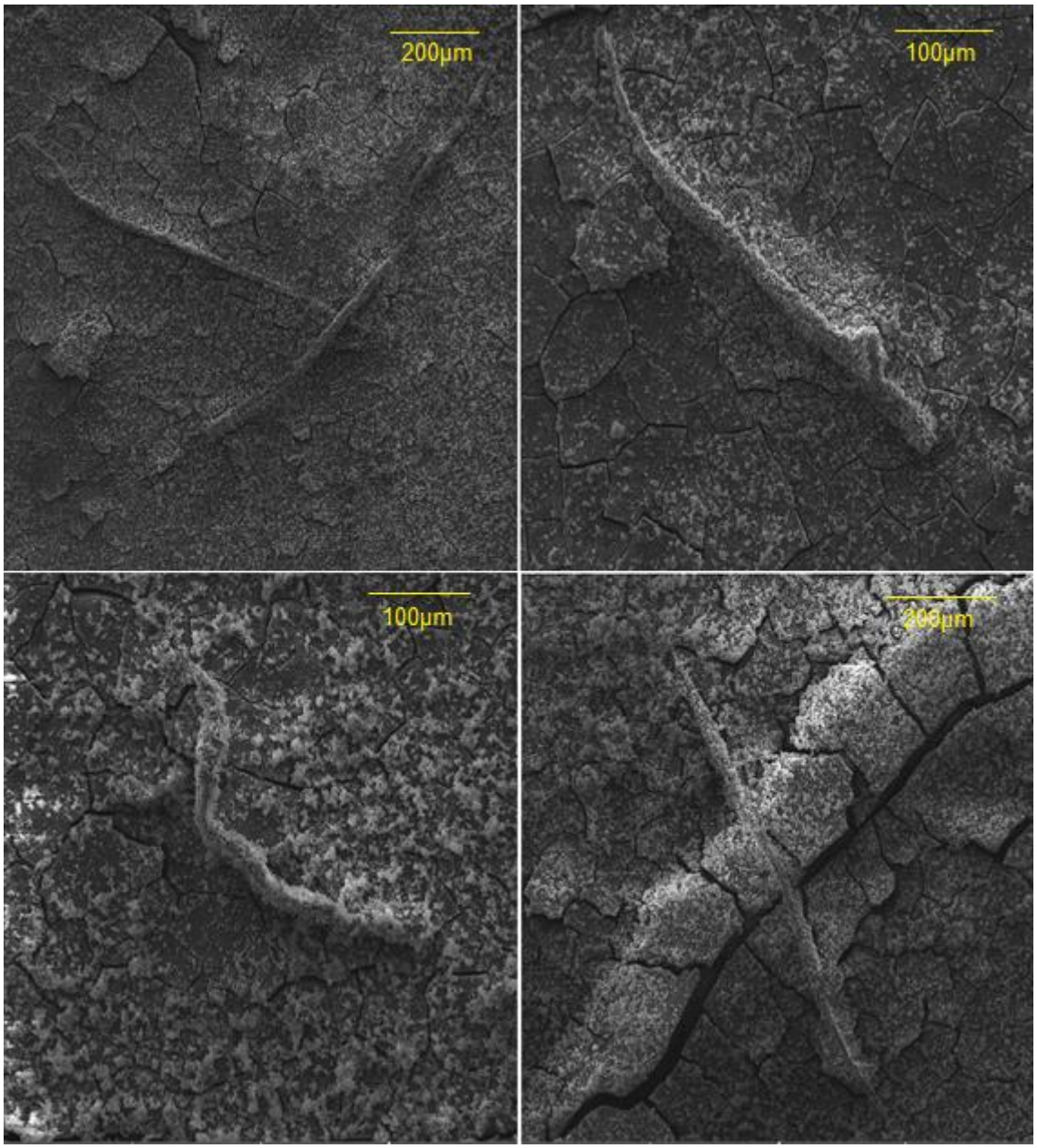
As figuras a seguir foram obtidas a partir da microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos vidros do sistema $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$ que foram submetidos à solução de SBF e apresentaram bioatividade. O MEV foi realizado nos dias que as amostras apresentaram os picos referentes a formação de HCA no FTIR.

Figura 4.14: Micrografia da superfície do vidro do sistema $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$ com 12% em peso de P_2O_5 após 21 dias imerso em solução de SBF



Fonte: A autora.

Figura 4.15: Micrografia da superfície do vidro do sistema $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$ com 12% em peso de P_2O_5 após 30 dias imerso em solução de SBF



Fonte: A autora.

Nas micrografias das figuras 4.14 e 4.15 é possível observar a presença dos cristais de HCA na superfície das amostras $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$ contendo 12% em peso de P_2O_5 imersa em SBF por 21 e 30 dias. É possível também observar a presença das placas e de alguns aglomerados esféricos brancos na superfície, que podem ser identificados como os primeiros núcleos de HCA como descrito por Bellucci et. al. (2011).

4.2. VITROCERÂMICAS

4.2.1. Tratamento térmico

Os tratamentos térmicos para obtenção das vitrocerâmicas foram realizados em dois intervalos de tempo (8 e 16 horas) de acordo com os resultados obtidos por Dechandt (2015). As amostras receberam tratamento no onset de cristalização para cada composição. A Tabela 4.3 apresenta os valores de temperaturas utilizados para cada tratamento.

Tabela 4.3: Temperaturas de tratamento para cada composição de vidro na preparação das vitrocerâmicas.

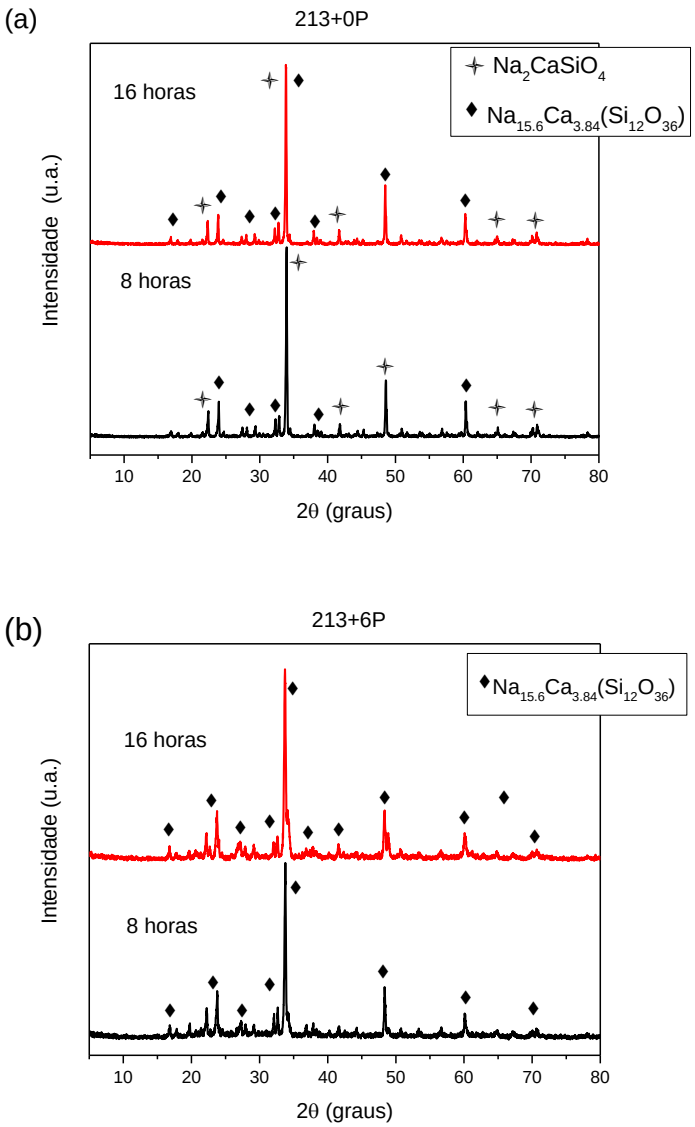
Composição	**Temperatura de tratamento (°C)**
(100% $2Na_2O1CaO.3SiO_2$)	561
(96% $2Na_2O1CaO.3SiO_2$+ 6%P_2O_5)	637
(88% $2Na_2O1CaO.3SiO_2$+12%P_2O_5)	687
(100% $2Na_2O1CaO.3SiO_2$)+10%K_2O	662
(96% $2Na_2O1CaO.3SiO_2$+6%P_2O_5)+10%K_2O	550
(88% $2Na_2O1CaO3SiO_2$+12%P_2O_5) +10%K_2O	624
(100% $2Na_2O1CaO.3SiO_2$)+10%SrO	590
(96% $2Na_2O1CaO.3SiO_2$+6%P_2O_5)+ 10%SrO	620
(88% $2Na_2O1CaO3SiO_2$+12%P_2O_5) +10%SrO	630
(100% $2Na_2O1CaO.3SiO_2$)+10%K_2O+10%SrO	562
(96% $2Na_2O1CaO.3SiO_2$+6%P_2O_5)+10%K_2O+10%SrO	701
(88% $2Na_2O1CaO3SiO_2$+12%P_2O_5)+10%K_2O+10%SrO	623

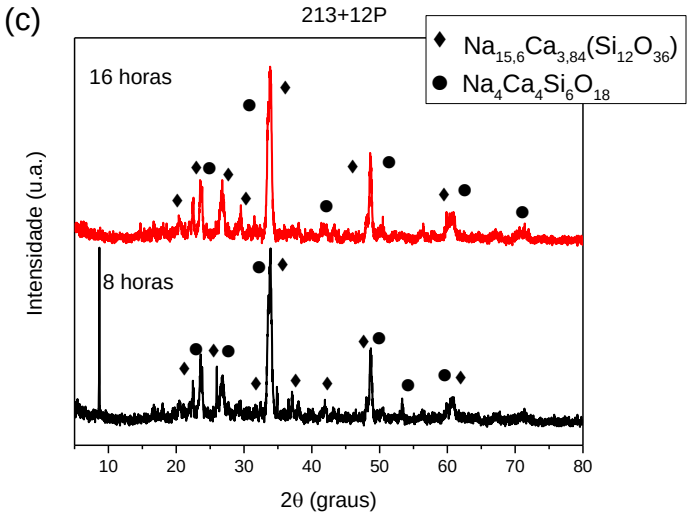
Fonte: A autora.

4.2.2. Difração de raios X

A seguir são apresentados os difratogramas para cada composição de vitrocerâmica. Para análise de difração de raios X, as amostras precisaram ser previamente polidas devido a interação da superfície da amostra com o ar atmosférico e medidas no mesmo dia.

Figura 4.16: Difratogramas do sistema $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$ com (a) 0% em peso de P_2O_5 (b) 6% em peso de P_2O_5 e (c) 12%em peso de P_2O_5 após os tratamentos térmicos de 8 e 16 horas.

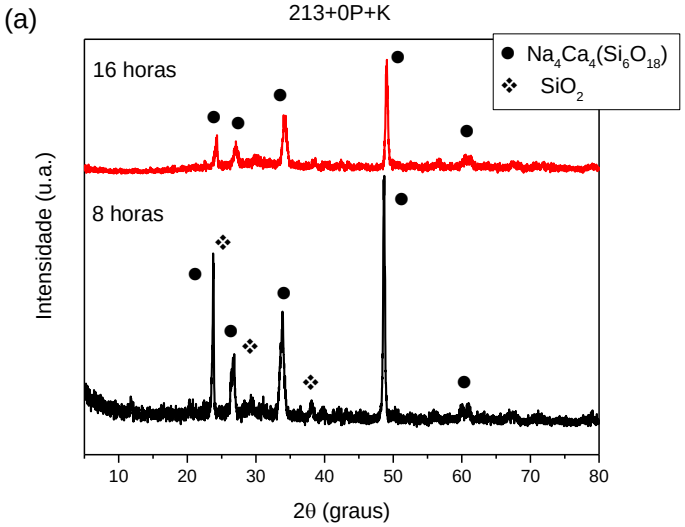


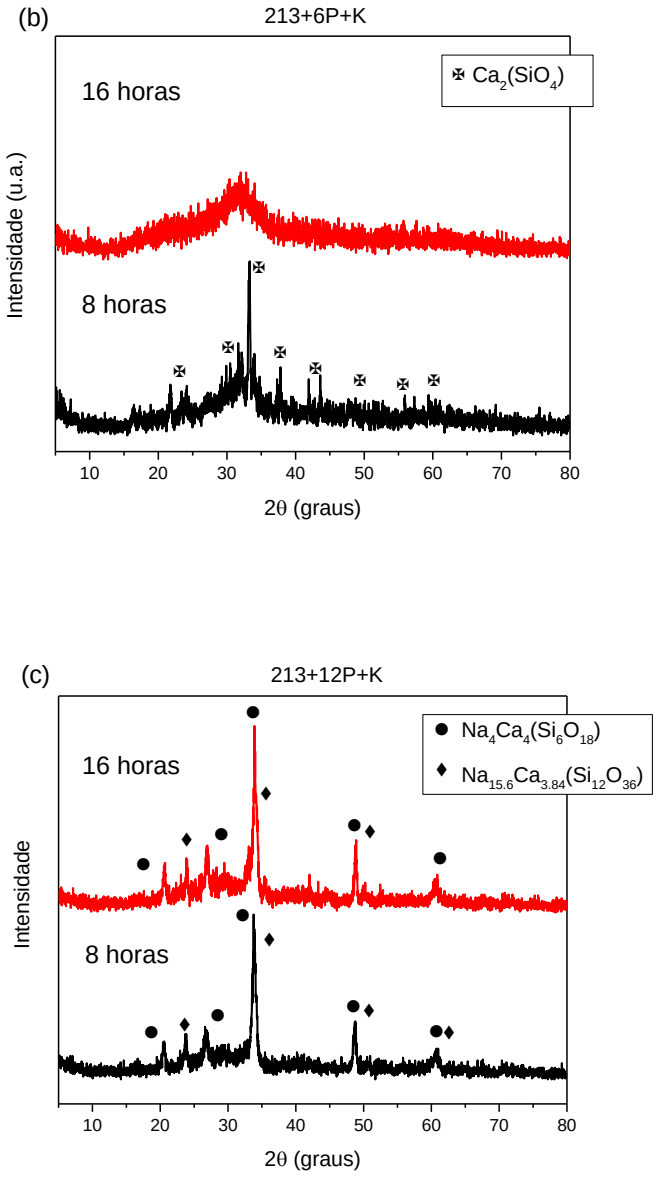


Fonte: A autora.

É possível observar que a fase $Na_{15,6}Ca_{3,84}(Si_{12}O_{36})$ é predominantemente nas amostras contendo 0, 6 e 12% em peso de P_2O_5 (figura 4.16), e podemos verificar o aparecimento de outra fase, a $Na_4Ca_4Si_6O_{18}$ (solução sólida) na amostra contendo 12% em peso de P_2O_5, que também se trata de uma fase bioativa (PEITL; LA TORRE; HENCH,1996; PEITL et al, 2012).

Figura 4.17: Difratogramas do sistema $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$ contendo adição de 10%K_2O e com (a) 0% em peso de P_2O_5 (b) 6% em peso de P_2O_5 e (c) 12% em peso de P_2O_5 após os tratamentos térmicos de 8 e 16 horas.

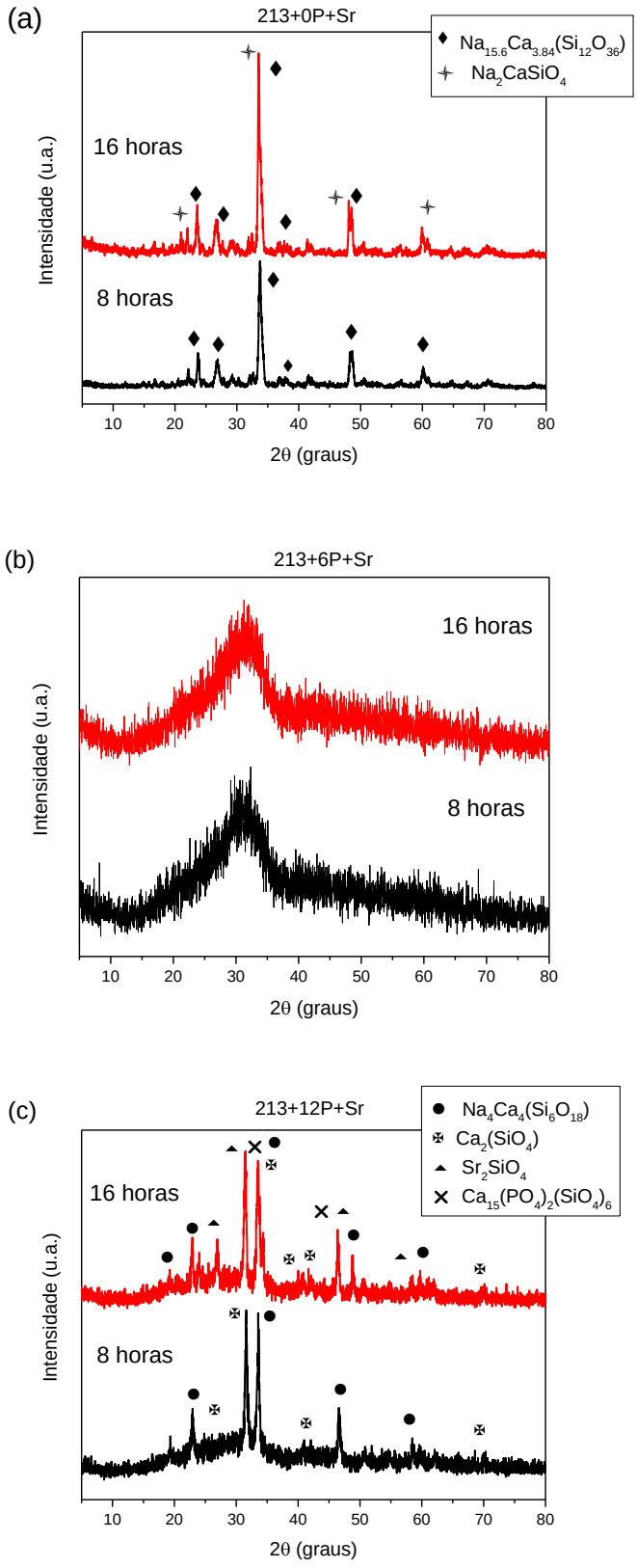




Fonte: A autora.

As vitrocerâmicas contendo K_2O (figura 4.17) apresentaram as fases $Na_4Ca_4(Si_6O_{18})$ (combeíta), SiO_2, $Ca_2(SiO_4)$ (metassilicato de cálcio) e $Na_{15,6}Ca_{3,84}(Si_{12}O_{36})$, com a fase combeíta sendo dominante nas amostras contendo 0% e 12% em peso de P_2O_5. A amostra contendo 6% em peso de P_2O_5 no tratamento de 8 horas apresenta um pico referente ao metassilicato de cálcio e esse pico desaparece no tratamento de 16 horas.

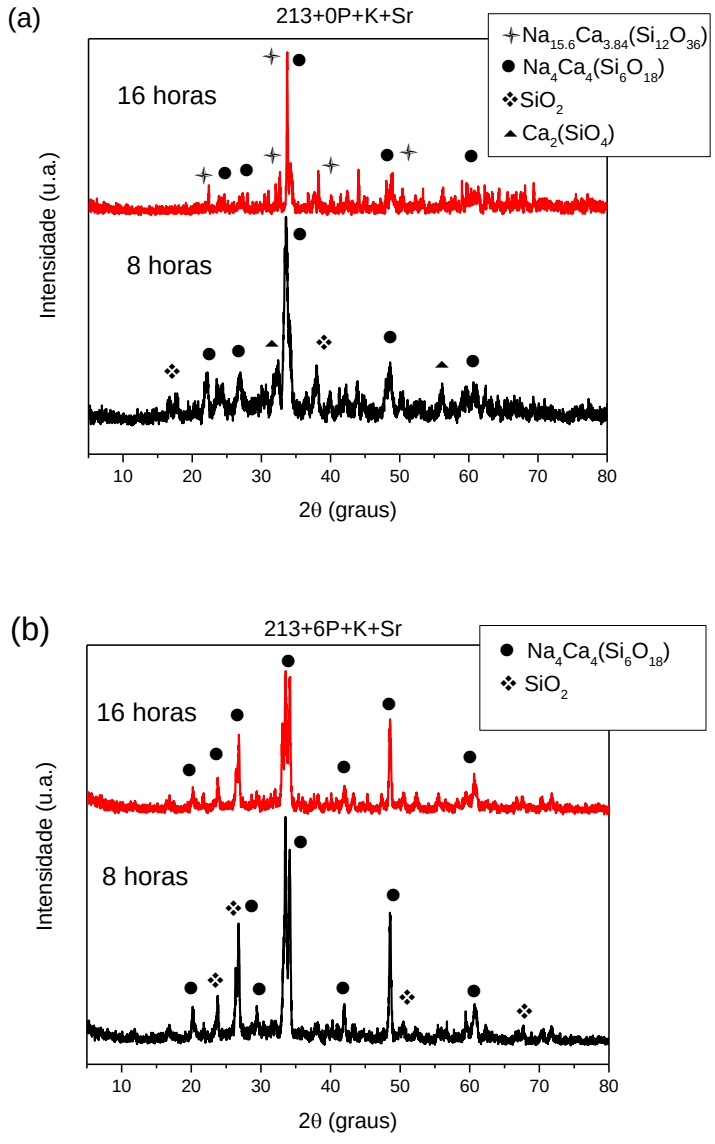
Figura 4.18: Difratogramas do sistema $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$ contendo adição de SrO e com (a) 0% em peso de P_2O_5 (b) 6% em peso de P_2O_5 e (c) 12%em peso de P_2O_5 após os tratamentos térmicos de 8 e 16 horas.

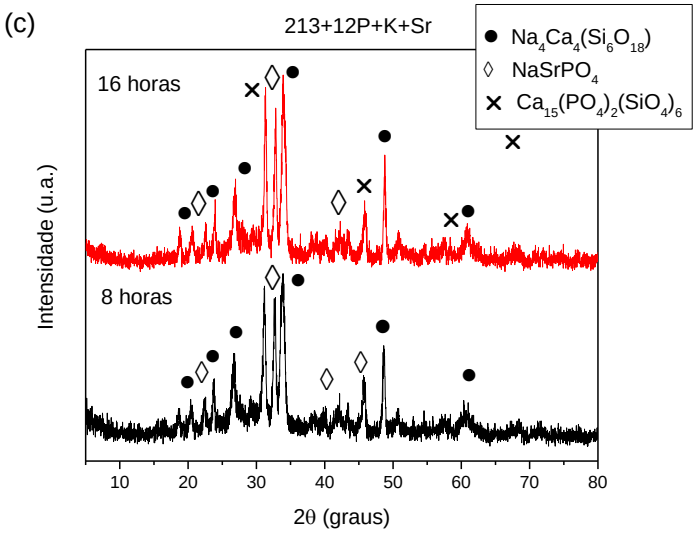


Fonte: A autora.

As vitrocerâmicas contendo SrO com 0% e 12% em peso de P_2O_5 (figura 4.18) apresentaram as fases $Na_4Ca_4(Si_6O_{18})$, $Ca_2(SiO_4)$, $Na_{15,6}Ca_{3,84}(Si_{12}O_{36})$, Na_2CaSiO_4, Sr_2SiO_4, $Ca_{15}(PO_4)_2(SiO_4)_6$ e $Ca_{15}Sr_5Si_2$. A ocorrência dessas várias fases, formadas principalmente nos vidros tratados em maior tempo, é devido a composição da base dos vidros e dos parâmetros de tratamento térmico (SALMAN et al., 2011). A vitrocerâmica (4.18-b) não apresentou formação de fases cristalinas.

Figura 4.19: Difratogramas do sistema $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$ contendo adição de K_2O e SrO e com (a) 0% em peso de P_2O_5 (b) 6% em peso de P_2O_5 e (c) 12%em peso de P_2O_5 após os tratamentos térmicos de 8 e 16 horas.





Fonte: A autora.

As vitrocerâmicas contendo K_2O e SrO com 0, 6 e 12% em peso de P_2O_5 apresentaram as fases $Na_4Ca_4(Si_6O_{18})$, $Ca_2(SiO_4)$, $Na_{15,6}Ca_{3,84}(Si_{12}O_{36})$, Na_2CaSiO_4, SiO_2, $Ca_{15}(PO_4)_2(SiO_4)_6$ e $NaSrPO_4$.

A Tabela 4.4 apresenta as temperaturas de tratamento térmico, tempo de tratamento e as fases cristalinas observadas para cada uma das composições.

Tabela 4.4: Fases cristalinas encontradas para cada composição de acordo com a temperatura de tratamento térmico e tempo de tratamento.

Vidros	**Temperatura (°C)**	**Tempo**	**Fases cristalinas encontradas**
213+0P	561	8 horas	$Na_4Ca_4(Si_6O_{18})$ e $Na_{15,6}Ca_{3,84}(Si_{12}O_{36})$
		16 horas	$Na_4Ca_4(Si_6O_{18})$ e $Na_{15,6}Ca_{3,84}(Si_{12}O_{36})$
213+6P	637	8 horas	$Na_{15,6}Ca_{3,84}(Si_{12}O_{36})$
		16 horas	$Na_{15,6}Ca_{3,84}(Si_{12}O_{36})$
213+12P	687	8 horas	$Na_{15,6}Ca_{3,84}(Si_{12}O_{36})$
		16 horas	$Na_{15,6}Ca_{3,84}(Si_{12}O_{36})$ e $Na_4Ca_4(Si_6O_{18})$

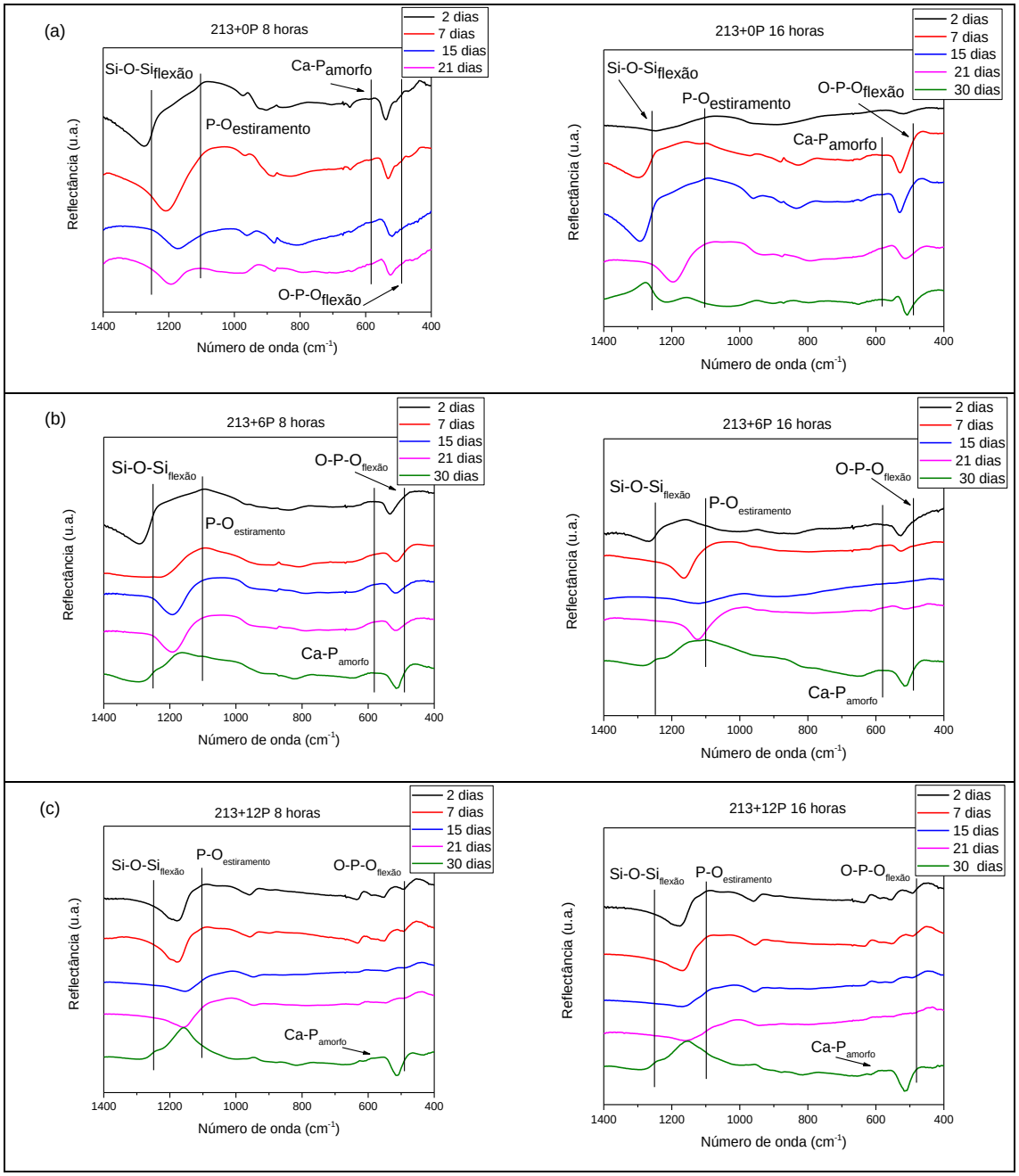
213+0P+K	662	8 horas	$Na_4Ca_4(Si_6O_{18})$ e SiO_2
		16 horas	$Na_4Ca_4(Si_6O_{18})$
213+6P+K	550	8 horas	$Ca_2(SiO_4)$
		16 horas	Nenhuma fase identificada.
213+12P+K	624	8 horas	$Na_4Ca_4(Si_6O_{18})$ e $Na_{15,6}Ca_{3,84}(Si_{12}O_{36})$
		16 horas	$Na_4Ca_4(Si_6O_{18})$ e $Na_{15,6}Ca_{3,84}(Si_{12}O_{36})$
213+0P+Sr	590	8 horas	$Na_{15,6}Ca_{3,84}(Si_{12}O_{36})$
		16 horas	$Na_{15,6}Ca_{3,84}(Si_{12}O_{36})$ e $Na_4Ca_4(Si_6O_{18})$
213+6P+Sr	620	8 horas	Nenhuma fase identificada
		16 horas	Nenhuma fase identificada
213+12P+Sr	630	8 horas	$Na_4Ca_4(Si_6O_{18})$ e $Ca_2(SiO_4)$
		16 horas	$Na_4Ca_4(Si_6O_{18})$; $Ca_2(SiO_4)$; Sr_2SiO_4 e $Ca_{15}(PO_4)SiO_4)_6$
213+0P+K+Sr	562	8 horas	$Na_4Ca_4(Si_6O_{18})$; $Ca_2(SiO_4)$ e SiO_2
		16 horas	$Na_{15,6}Ca_{3,84}(Si_{12}O_{36})$ e $Na_4Ca_4(Si_6O_{18})$
213+6P+K+Sr	701	8 horas	$Na_4Ca_4(Si_6O_{18})$ e SiO_2
		16 horas	$Na_4Ca_4(Si_6O_{18})$
213+12P+K+Sr	623	8 horas	$Na_4Ca_4(Si_6O_{18})$ e NaSrPO4
		16 horas	$Na_4Ca_4(Si_6O_{18})$; $NaSrPO_4$ e $Ca_{15}(PO_4)_2(SiO_4)_6$

Fonte: A autora.

4.2.3. Bioatividade nas vitrocerâmicas

A figura 4.20 apresenta os espectros de FTIR em função do tempo de imersão em solução de SBF para avaliar a bioatividade obtidos para as amostras de vitrocerâmica com 0, 6 e 12% em peso de P_2O_5 tratadas termicamente à 8 e 16 horas.

Figura 4.20: Espectros FTIR por reflectância em função do número de onda obtido para as vitrocerâmicas do sistema $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$ com adições de (a) 0%em peso de P_2O_5, (b) 6%em peso de P_2O_5 e (c) 12%em peso de P_2O_5.

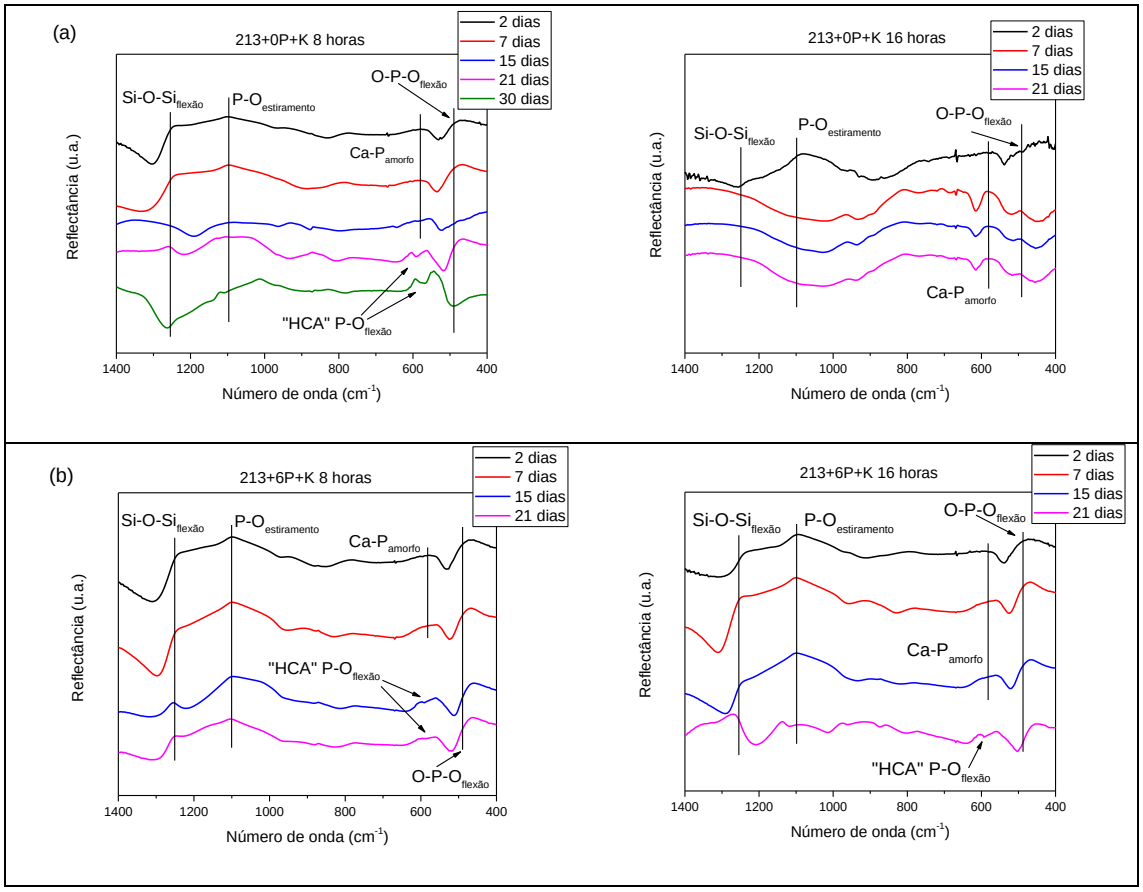


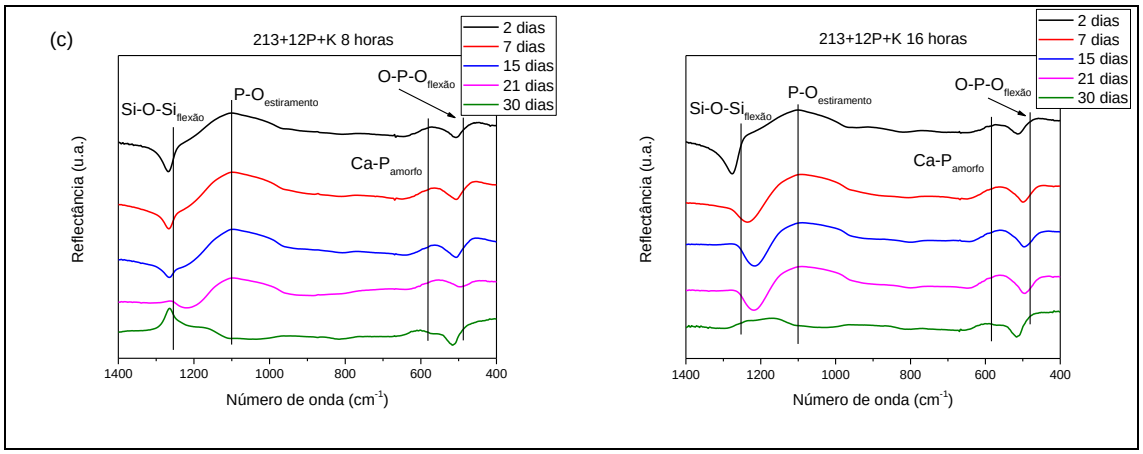
Fonte: A autora.

A vitrocerâmica não contendo P_2O_5 (figura 4.20-a) tratada por 8 horas apresentou Ca-P amorfo após 48 horas de imersão em SBF, porém para 16 horas de tratamento a formação de fosfato de cálcio amorfo se deu apenas 7 dias após o ensaio com SBF. Para as vitrocerâmicas com 6% em peso e 12% em peso, a presença de Ca-P amorfo foi observada após 48 horas, figuras 4.20-b e 4.20-c, respectivamente. Salman et al. (2011) aponta a formação de precipitado rico de Ca-P como sendo formado durante o tratamento de lixiviação *in vitro* de vários materiais de vitrocerâmica. Dechant (2015) observou a presença da camada de HCA para vitrocerâmicas com 6% em peso com 30 horas de tratamento térmico após 21 em imersão em solução SBF.

A figura 4.21 apresenta os espectros de FTIR em função do tempo de imersão em solução de SBF para avaliar a bioatividade obtidos para as amostras de vitrocerâmica com 0, 6 e 12% em peso de P_2O_5 e adição de K_2O tratadas termicamente à 8 e 16 horas.

Figura 4.21: Espectros FTIR por reflectância em função do número de onda obtido para as vitrocerâmicas do sistema $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$ contendo 10%K_2O com adições de (a) 0% em peso de P_2O_5, (b) 6% em peso de P_2O_5 e (c) 12% em peso de P_2O_5.



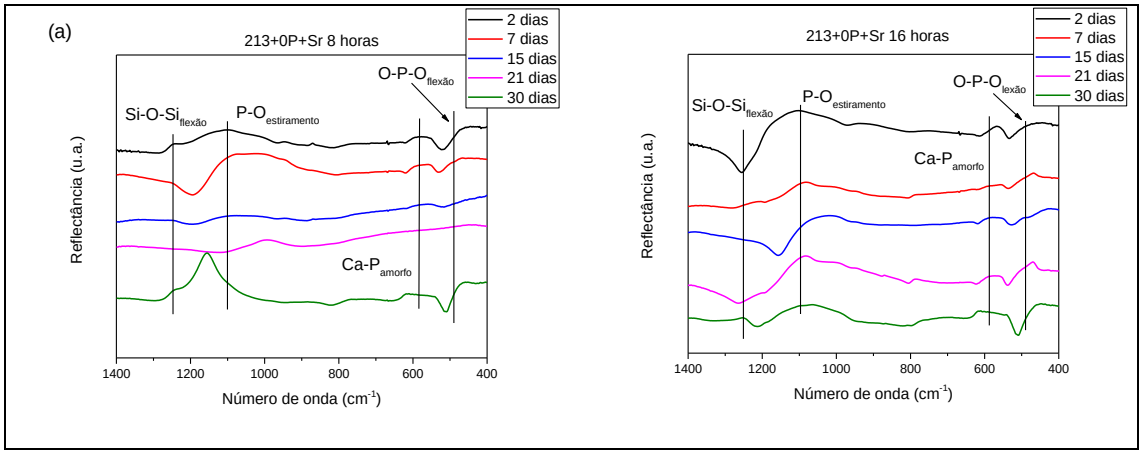


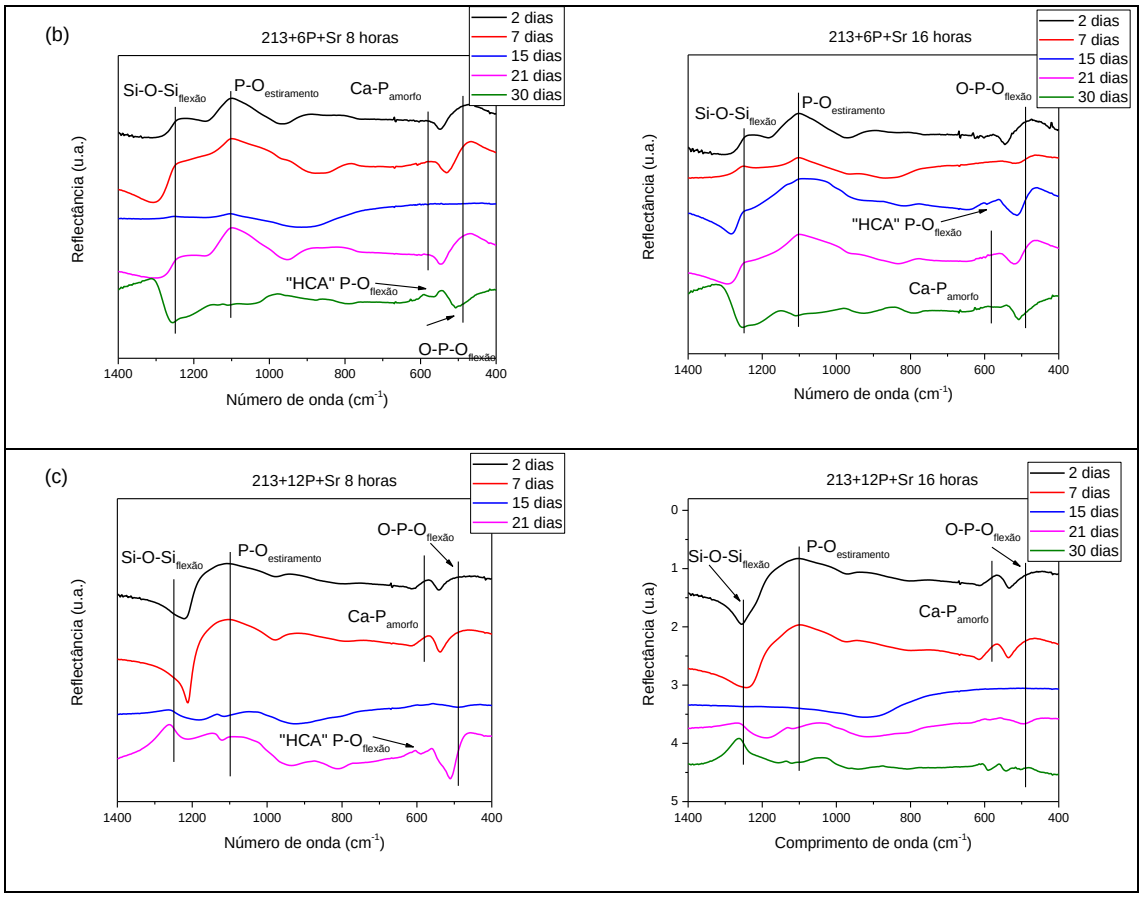
Fonte: A autora.

As vitrocerâmicas contendo 10%K_2O e concentrações de 0, 6 e 12% em peso de P_2O_5 apresentaram a formação de Ca-P amorfo 48 horas após imersão em solução SBF. A presença da formação de HCA em até 21 dias em imersão em SBF foram observadas na vitrocerâmica tratada por 8 horas (4.21-a) e em até 15 dias nas tratadas por 8 e 16 horas (4.21-b).

A figura 4.22 apresenta os espectros de FTIR em função do tempo de imersão em solução de SBF para avaliar a bioatividade obtidos para as amostras de vitrocerâmica com 0, 6 e 12% em peso de P_2O_5 e adição de SrO tratadas termicamente à 8 e 16 horas.

Figura 4.22: Espectros FTIR por reflectância em função do número de onda obtido para as vitrocerâmicas do sistema $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$ contendo SrO com adições de (a) 0% em peso de P_2O_5, (b) 6% em peso de P_2O_5 e (c) 12% em peso de P_2O_5.



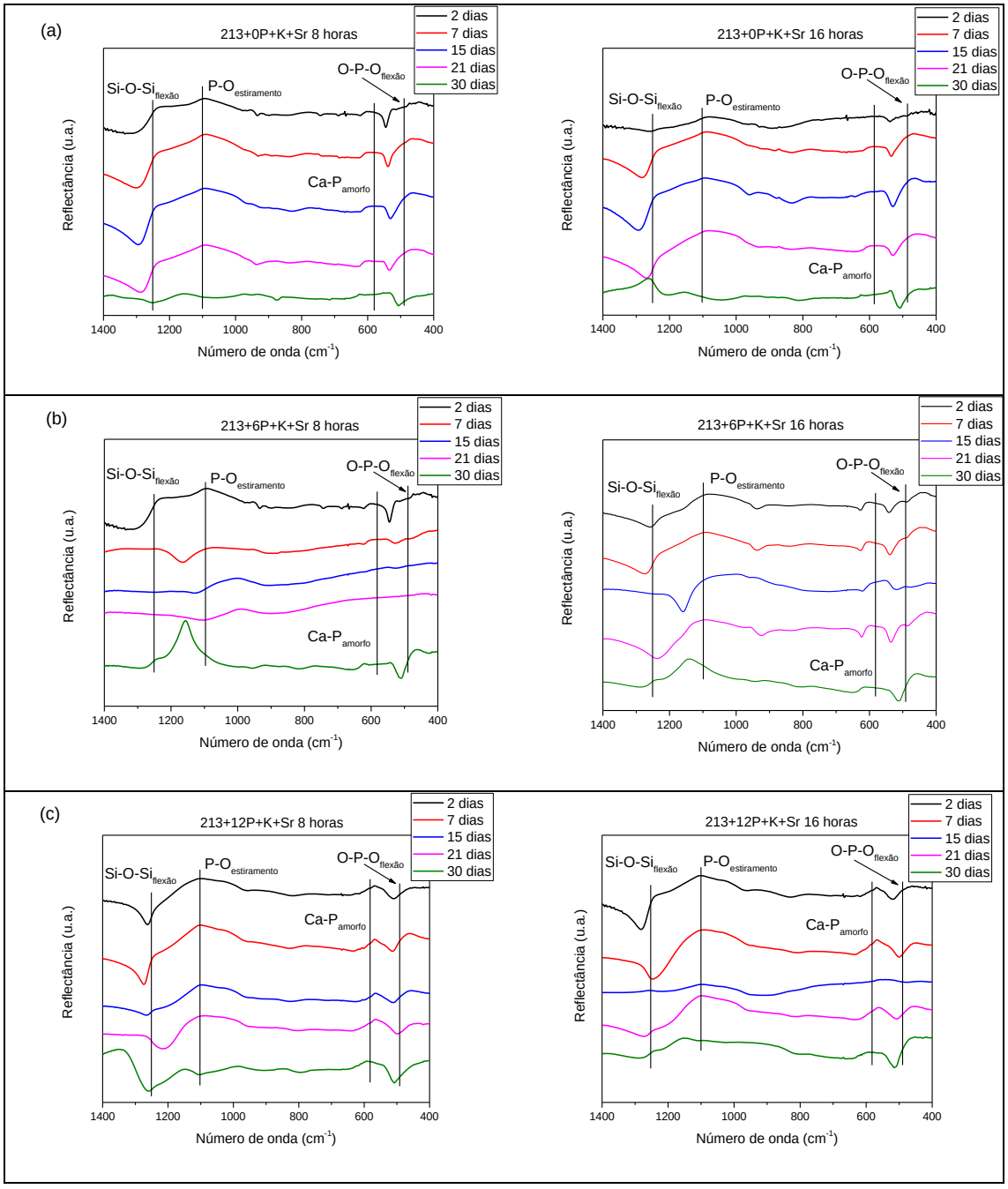


Fonte: A autora.

As vitrocerâmicas apresentaram a formação de Ca-P amorfo após 48 horas em imersão em solução em SBF. A formação de HCA foi observada nas amostras (b) tratada 16 horas após 15 dias em imersão em SBF e com 8 horas de tratamento apresentou formação de hidroxicarbonato apatita após 30 dias; a presença de HCA também foi observada em (c) com 8 horas de tratamento após 30 dias em imersão em SBF.

A figura 4.23 apresenta os espectros de FTIR em função do tempo de imersão em solução de SBF para avaliar a bioatividade obtidos para as amostras de vitrocerâmica com 0, 6 e 12% em peso de P_2O_5 e adições de K_2O e SrO tratadas termicamente à 8 e 16 horas.

Figura 4.23: Espectros FTIR por reflectância em função do número de onda obtido para as vitrocerâmicas do sistema $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$ contendo K_2O e SrO com adições de (a) 0%em peso de P_2O_5, (b) 6%em peso de P_2O_5 e (c) 12%em peso de P_2O_5.



Fonte: A autora.

As vitrocerâmicas contendo os dois óxidos (K_2O e SrO) em sua composição não apresentaram bioatividade até 30 dias. Mesmo com a variação da concentração de P_2O_5, apenas a presença da formação de Ca-P amorfo na superfície das amostras foi observada durante o ensaio. A camada de Ca-P se forma em todas as amostras em até 48 horas em imersão no SBF. A adição conjunta dos óxidos de potássio e estrôncio podem aumentar

a durabilidade química da amostra, devido ao efeito alcalino misto que pode dificultar a precipitação de HCA na superfície do material (SALMAN et al., 2011).

Na tabela 4.5 é possível observar como ocorre a cinética da bioatividade para os vitrocerâmicos utilizados nos testes *in vitro.*

Tabela 4.5 – Resultados obtidos de bioatividade para as amostras analisadas que sofreram tratamento térmico

Vidro	**Tempo de tratamento térmico analisado**	**Tempo para formação de Ca-P amorfo**	**Tempo para formação de HCA**
213+0P	8 horas 16 horas	2 dias 7 dias	- -
213+6P	8 horas 16 horas	2 dias -	- -
213+12P	8 horas 16 horas	30 dias -	- -
213+0P+K	8 horas 16 horas	7 dias -	21 dias -
213+6P+K	8 horas 16 horas	2 dias -	15 dias 21 dias
213+12P+K	8 horas 16 horas	2 dias -	- -
213+0P+Sr	8 horas 16 horas	2 dias -	- -
213+6P+Sr	8 horas 16 horas	2 dias 21 dias	30 dias 15 dias
213+12P+Sr	8 horas 16 horas	2 dias 7 dias	21 dias -
213+0P+K+Sr	8 horas 16 horas	2 dias -	- -
213+6P+K+Sr	8 horas 16 horas	2 dias -	- -
213+12P+K+Sr	8 horas 16 horas	2 dias -	- -

Fonte: A autora.

Conforme apresentado na Tabela 4.5, as vitrocerâmicas sem adições de óxidos e tratadas em 8 e 16 horas não apresentaram bioatividade em até 30 dias de imersão em solução SBF. No trabalho de Dechandt (2015), para esta composição foi observada bioatividade apenas para a vitrocerâmica obtida pelo tratamento por 30 horas. As vitrocerâmicas com adição de 6% em peso de P_2O_5 não apresentaram bioatividade no tempo em que ocorreu o ensaio *in vitro*. Para a mesma composição, no trabalho de

Dechandt (2015) as vitrocerâmicas apresentaram bioatividade em até 21 dias em imersão SBF para a amostra tratada por 8 horas e em até 14 dias para a amostra tratada por 16 horas. Essa diferença na bioatividade por ser devido a temperatura de tratamento em que as amostras da composição $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$+6% em peso de P_2O_5 foram submetidas. No trabalho de Dechandt (2015) todas as vitrocerâmicas foram obtidas na temperatura de 560°C variando apenas o tempo de tratamento.

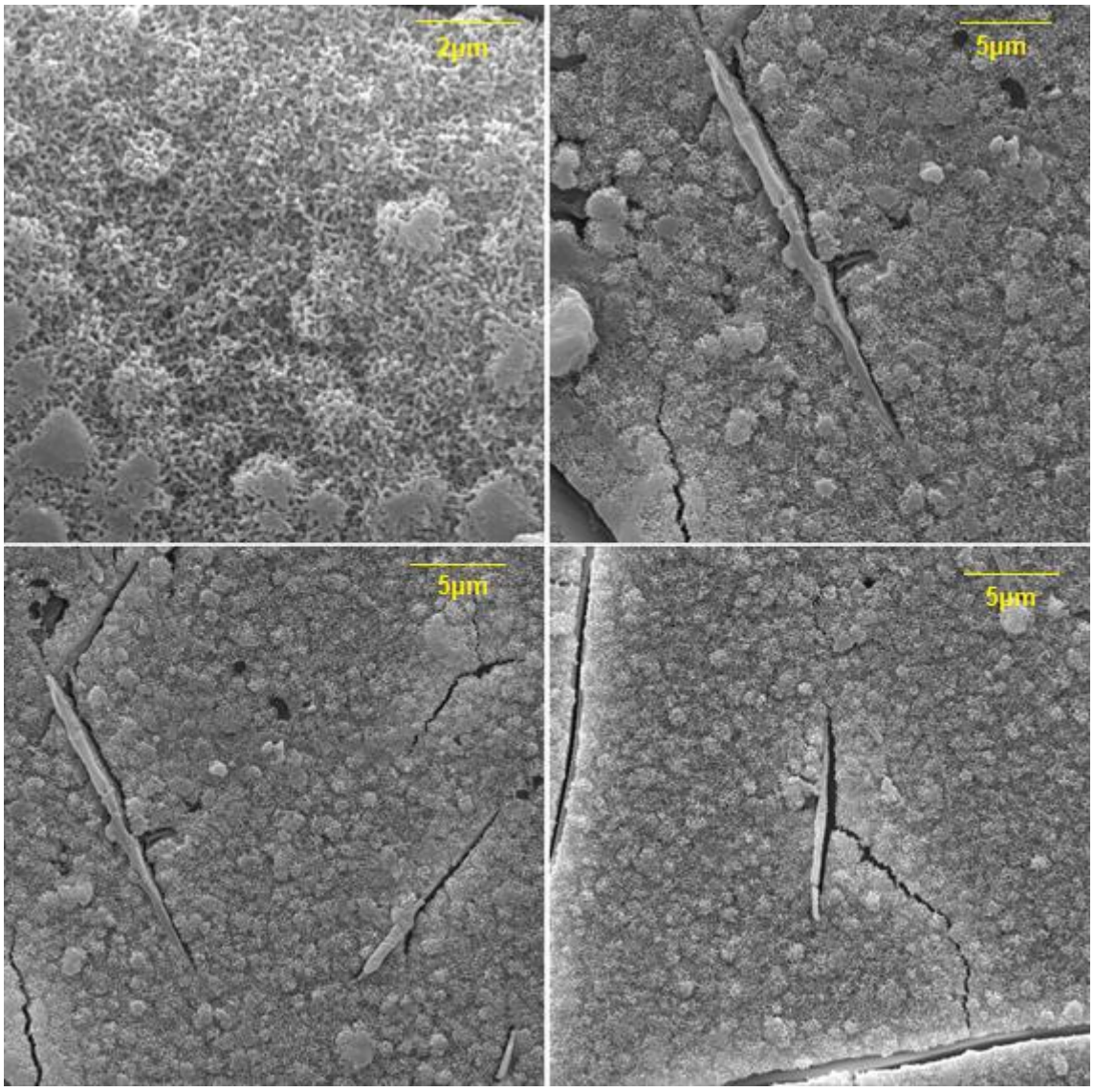
Para as composições contendo adições de K_2O, observa-se um resultado melhor para a composição $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$+10% em peso K_2O, onde o pico de HCA foi observado em 21 dias de imersão para a amostra tratada por 16 horas, diferente do observado por Dechandt (2015) para a composição $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$ tratada termicamente por 15 horas e que não apresentou bioatividade durante o mesmo período de ensaio *in vitro*. Resultados positivos também foram obtidos para as vitrocerâmicas da composição $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$+6%P_2O_5+10% em peso de K_2O que apresentou bioatividade em 15 dias para a amostra tratada por 8 horas e em 21 dias para a amostra tratada por 16 horas.

A vitrocerâmica com composição $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$+6%P_2O_5+SrO e 8 horas de tratamento apresentou bioatividade em até 15 dias de imersão, sete dias antes do que observado para a composição com 6% em peso de P_2O_5 e sem adição do óxido alcalino-terroso nos trabalhos de Dechandt (2015).

4.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

A figura 4.24 apresenta as micrografias da vitrocerâmica obtidas através do sistema $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$ 6% em peso de P_2O_5 e adição de 10% em peso de SrO e que foram submetidas à solução de SBF e apresentaram bioatividade. O MEV foi realizado nos dias em que as amostras apresentaram os picos referentes a formação de HCA no FTIR.

Figura 4.24: Micrografia da superfície da vitrocerâmica do sistema $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$ com 6% em peso de P_2O_5 e adição de 10% em peso de SrO tratada por 16 horas e imersa em solução SBF por 15 dias.



Fonte: A autora.

É possível observar a formação de glóbulos, precursores da formação de HCA em toda superfície da amostra, comprovando a bioatividade da amostra apontada pelo espectro FTIR na figura 4.22-b.

5. CONCLUSÃO

Através da técnica de FTIR foi possível observar o crescimento da camada de hidroxicarbonato apatita sobre a superfície dos vidros no sistema de $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$ com diferentes concentrações de P_2O_5 e adição dos óxidos de potássio e estrôncio após 21 dias, indicando que esses vidros são bioativos. Dependendo da composição foi possível observar a melhora na bioatividade.

As amostras foram tratadas termicamente em dois tempos para obtenção de vitrocerâmicas as quais por meio da análise de FTIR pudemos observar a formação da camada de hidroxicarbonato apatita nas vitrocerâmicas contendo K_2O em 21 dias após imersão em SBF para a concentração de 0% em peso de P_2O_5 e 15 dias para a concentração de 6% em peso de P_2O_5. A formação de hidroxicarbonato apatita foi observada para as vitrocerâmicas contendo SrO em 15 dias após imersão em SBF para a concentração de 6% em peso de P_2O_5 e 21 dias para a concentração de 12% em peso de P_2O_5. As vitrocerâmicas contendo adição simultânea de K_2O e SrO não apresentaram atividade bioativa após 30 dias de imersão em SBF.

Comparando os resultados obtidos para as vitrocerâmicas no trabalho de Dechandt (2015), observamos que as adições individuais de SrO e K_2O favorecem a formação da camada de HCA. Observou-se nas amostras vitrocerâmicas contendo apenas adições de P_2O_5 que as temperaturas de tratamento maiores provocam uma diminuição na bioatividade.

6. SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Avaliar a bioatividade para a composição contendo 3% em peso de P_2O_5 e menor concentração também dos óxidos de potássio e estrôncio.

Investigar a taxa de nucleação e crescimento dos cristais nos vidros $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$ com diferentes adições em peso de P_2O_5 e dos óxidos de K e Sr, 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, pois algumas fases cristalinas podem favorecer o crescimento de HCA na interface do material.

Investigar as propriedades bactericidas e citotoxidade destas vitrocerâmicas, onde será possível verificar os efeitos tóxicos ou anti-proliferativos de microorganismos das amostras em culturas celulares para possível aplicação na odontologia para tratamento da hipersensibilidade dentinária.

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.

Caracterização microestrutural das amostras que apresentaram bioatividade.

REFERÊNCIAS

BAINO, F.; NOVAJARA, G; PACHECO, V. M. Bioactive glasses: special applications outside the skeletal system. **Journal of Non-Crystalline Solids**. Vol. 432, 15-30, 2016.

BELLUCCI, D.; CANILLO, V.; SOLA, A. Calcium and potassium addition to facilitate the sintering of bioactive glasses. **Materials Letters**. Vol. 65. 1825-1827, 2011.

BELLUCCI, D.; SOLA, A.; CANILLO, V. Low temperature sintering of innovative bioactive glasses. **Journal American Ceramics Society**. 1-7; 2012.

CANILLO, V.; SOLA, A. Potassium-based composition for a bioactive glass. **Ceramics International**. Vol. 35, 3389-3393, 2009.

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,** Vol.24. 2171-2180, 2013.

DECHANDT, I. C. **Bioatividade de vidros no sistema $2Na_2O.1CaO.3SiO_2$-P_2O_5**. Dissertação de Mestrado. 109 p. Programa de Pós-Graduação em Ciências/Física. Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa - Paraná. 2015.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores.** Porto Alegre; EDIPUCRS, 60 p., 2007.

DU, J.; XIANG, Y. Effect of strontium substitution on the structure, ionic diffusion and dynamic properties of 45S5 bioactive glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**. Vol. 358, 1059-1071, 2012.

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**. Vol. 52, p. 115-121, 1981.

FREDHOLM, Y. C.; KARPUKHINA, N.; BRAUER, D.S.; JONES, J. R.; LAW, R.V.; HILL, R .G. Influence of strontium for calcium substitution in bioactive glasses on degradation, ion release and apatite formation. **Journal Royal Society: Interface**. Vol. 9, 880-889, 2011.

FUJIKURA, K.; KARPUKHINA, N; KASUGA, T.; BRAUER, D. S.; HILL, R. G.; LAW, R. V. Influence of strontium substitution on structure and crystallization of Bioglass® 45S5. **Journal of Materials Chemistry**. Vol. 22, 7395-7402, 2012.

GREENLEE, T. K; BECKHAM, C. A.; CREBO. Bone Formation at a Ceramic Implant Interface, **Calci-fied Tissue Research**, Vol.8, 165-171, 1971.

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

HENCH, L. L.; DAY, D. E.; HÖLAND, W.; RHEINBER, V. M. Glass and Medicine. **International Journal of applied Glass Science,** Vol.1, 104-117, 2010.

HENCH, L. L.; CLARCK, A. E. Adhesion to Bone, **Biocompatibility of Orthopedic Implants**, Vol. 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. In: Bonfield, W., Hastings, G. W. and Tanner, K. E. (eds). **Bioceramics**. Vol. 4. Butterworth-Heinemann Ltd., Guildford. 155-162, 1991.

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

HENCH, L. L. **Bioceramics: theory and clinical applications, bioceramics**, in: O.H. Andersson, A. Yuli-Urpo (Eds.), Proceedings of the 7th International Symposium on Ceramicas in Medicine, Turku, Vol. 7, July 1994, p. 3.

JAMIL, A.; CAUBET, S.; GRASSL, B.; KOUSKSOU, T.; EL OMARI, K.; ZERAOULI, Y.; LE GUER, Y. Thermal properties of non-crystallizable oil-in-water highly concentratedemulsions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical andEngineering Aspects**. Vol. 382, 266-273, 2011.

KALININA, A. M; FILIPOVICH; FOKIN V. N. Stationary and non-stationary crystal nucleation rate in glass of 2Na2O.Ca0.3SiO3 stoichiometric **composition. Journal of non-crystalline Solids**, Vol.39, p.723-728, 1981.

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,** Vol.24, 2161–2175, 2003.

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

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

ORÉFICE, R. L. PEREIRA, M. M.; MANSUR, H. S. Técnicas de caracterização de materiais. In: **Biomateriais: fundamentos e suas aplicações**. Rio de Janeiro. Cultura Médica, 188-235, 2006.

OYANE, A. K. FURUYA, T. KOKUBO, T. NAKAMURA,T. Preparation and assessment of revised simulated body fluids. **Journal of Biomedical Materials Research**, Vol.65, p.188–95, 2003.

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,** Vol.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,** Vol. 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, Vol. 292, 115-126, 2001.

RABIEE, S. M.; NAZPARVAR, N.; AZIZIAN, M.; VASHAEE, D.; TAYEBI, L. Effect of ion substitution on properties of bioactive glasses: a review. **Ceramicas International**. Vol. 41, 7241-7251, 2015.

RODRIGUES, A. G.; GALZERANI, J.C. Espectroscopia de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementariedades. **Revista Brasileira de Ensino de Física**. Vol. 34. No. 4, 4309, 2012.

SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. São Paulo: Editora da Universidade Estadual Paulista. 1996. ISBN:8571391114.

SALMAN, S. M.; SALAMA, S. N.; ABO-MOSALLAM, H. A. The role of strontium and potassium on crystallization and bioactivity of Na_2O-CaO- P_2O_5-SiO_2 glasses. **Ceramic International**. Vol. 38, 55-63, 2012.

SERNA, M. M. **Estudo comparativo da análise de macroestrutura pelas técnicas de difração de raiox X e difração de elétrons retroespalhados**. Dissertação de Mestrado – Área de Tecnologia Nuclear-Materiais. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Autarquia associada à Universidade de São Paulo. 89 p. São Paulo, 2002.

SIQUEIRA, R. L.; ZANOTTO, E. D. Biossilicato®: Histórico de uma vitrocerâmica brasileira de elevada bioatividade. Química Nova. Vol. 34. No. 77, 1231-1241, 2011.

ZANOTTO, E.D.; MAURO, J. C. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. **Journal of Non-Crystalline Solids**. Vol. 471, 490-495, 2017.

ZIA, R.; RIAZ, M.; HAMEED, I.; AFIFA, A. **The effect of K2O on the microstructure of Na2O-CaO-P2O5-SiO2 based ceramic system**. Optik - International Journal for Light and Electron Optics. Vol. 129, 15-20, January 2017.

ZIEMATH, E. **Caracterização de vidros e vitrocerâmicas com composição 2Na2O.1CaO.3SiO3**. 1990. p.163. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1990.