

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS



Dissertação

TRANSFORMAÇÃO DE VIDRO DE JANELA EM BIOVITRO-CERÂMICA

GABRIEL HENRYQUE ABIB

PELOTAS, 2020

GABRIEL HENRYQUE ABIB

TRANSFORMAÇÃO DE VIDRO DE JANELA EM BIOVITRO-CERÂMICA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências (área de concentração: Engenharia de Materiais)

Orientadora: Prof.^a Dra. Alice Gonçalves Osório
Coorientador: Prof. Dr. Tiago Moreno Volkmer

Pelotas, 2020

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas Catalogação na
Publicação

A148t Abib, Gabriel Henryque

Transformação de vidro de janela em biovitro-cerâmica /
Gabriel Henryque Abib ; Alice Gonçalves Osório, orientadora ;
Tiago Moreno Volkmer, coorientador. — Pelotas, 2020.

111 f. : il.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento
Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, 2020.

1. Biomateriais. 2. Biovidro. 3. Biovitro-cerâmica. 4. Reciclagem.
5. Teste in vitro. I. Osório, Alice Gonçalves, orient. II. Volkmer,
Tiago Moreno, coorient. III. Título.

CDD : 620.11063

GABRIEL HENRYQUE ABIB

TRANSFORMAÇÃO DE VIDRO DE JANELA EM BIOVITRO-CERÂMICA

Dissertação aprovada, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciências (Área de concentração: Engenharia de Materiais) do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas.

Data da defesa: 22/05/2020

Banca examinadora:

Prof.^a Dra. Alice Gonçalves Osório (Orientadora)

Doutora em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof.^a Dr. Tiago Moreno Volkmer (Coorientador)

Doutor em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof.^a Dr. Rubens Camaratta

Doutor em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof.^a Dra. Poliana Pollizello Lopes

Doutora em Engenharia Biomédica pela Universidade de Aveiro (Portugal)

Dedicatória

Dedico esse trabalho aos meus pais Nacere e Ana e ao meu irmão Dudu, por todo o suporte e carinho durante esses 2 anos longe de casa e a todos que me ajudaram a conquistar mais um sonho.

Agradecimentos

Agradeço:

À Deus, pela saúde, oportunidades e proteção durante toda a minha vida. Pela família e pessoas maravilhosas que encontrei ao longo dos anos.

À minha orientadora, Prof.^a Dra. Alice Gonçalves Osório, pelo auxílio, apoio e dedicação nessa grande jornada em busca do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais. Desde as primeiras conversas sobre a pesquisa, passando por muitas mudanças até a elaboração dessa dissertação.

Ao Prof. Dr. Tiago Moreno Volkmer, pelas sugestões, ideais, ajudas com dificuldades no decorrer da pesquisa e da preparação do presente trabalho.

Aos demais professores e funcionários do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas (UFPEL) pela troca de conhecimento e ajuda na realização de experimentos da pesquisa. À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001 pela bolsa durante o período do mestrado e ao CNPq pelo suporte financeiro.

A todos os colegas do Laboratório de Pesquisa em Materiais (LAPEM), sempre muito prestativos e dedicados com o laboratório. Pela amizade e companheirismo, além das inúmeras ajudas quando eu estava um pouco perdido nessa nova vida de pesquisador.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica do Sul (CEME-SUL) da Universidade Federal do Rio Grande (FURG) pelas diversas análises realizadas.

Ao meu pai, minha mãe e meu irmão pelo empenho, dedicação e apoio nesse período ausente, mas presente de coração.

Aos meus amigos de infância, que nos últimos 17 anos sempre me apoiaram e me deram suporte. A saudades foi grande, mas isso fortaleceu ainda mais a nossa amizade.

Aos novos amigos que fiz em Pelotas. Vocês me acolheram de uma maneira que essa nova etapa da minha vida foi mais leve, tranquila e cheia de risadas e alegria.

Epígrafe

“Eu acredito que às vezes são as pessoas que ninguém espera nada que fazem as coisas que ninguém consegue imaginar.” –

Alan Turing

Resumo

ABIB, Gabriel Henryque. **Transformação de vidro de janela em biovitro-cerâmica**. 2020. 104p. Dissertação (Mestrado em Ciência) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2020.

O presente trabalho apresenta a elaboração e a caracterização de biovitro-cerâmicos (BVC) do sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$, os quais têm como matéria-prima base vidros provenientes da reciclagem. Dessa forma, busca-se um BVC com menor custo e consequente utilização de vidros que seriam descartados, gerando um produto de alto valor agregado. Com a alteração na porcentagem de vidro reciclado utilizado, foram desenvolvidos quatro grupos de amostras. Foram avaliados os seguintes percentuais de vidro reciclado para o desenvolvimento de um BVC: 90, 80, 70 e 60% do peso do novo material sendo de vidro reciclado e o restante uma mistura de CaCO_3 , Na_2CO_3 e P_2O_5 . Todas as variantes foram sinterizadas em forno com quatro parâmetros diferentes. O primeiro processo deu-se a uma taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de 800°C e mantido por 30min. Os três procedimentos seguintes foram executados com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e 30min de permanência na temperatura final, sendo ela 800°C , 850°C e 900°C . A mudança em suas massas foi averiguada, as quais reduziram entre 12% e 18%. As densidades foram medidas pelo método de Arquimedes e apresentaram valores de 4% a 20% menor do que a densidade teórica. A técnica de difração de raio X (DRX) foi utilizada para averiguar as fases presentes nas amostras desenvolvidas e confirmar a formação do BVC, verificando a presença, em sua maioria, da fase combeite, uma fase a base de silicato, conforme esperado com base nos compostos que foram adicionados. Para o teste *in vitro*, as amostras foram submersas em uma solução simuladora do fluido corporal (SBF) por 7 dias para verificar a sua bioatividade. Pela técnica de DRX realizada após a imersão das amostras no SBF observou-se a presença de compostos que contém fosfato e cálcio em suas composições. A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para confirmar a presença dos grupos funcionais P-O e PO_4^{3-} . Com o resultado dessas caracterizações há um indicativo da formação de uma camada de apatita na superfície do BVC, ou seja, o material é bioativo.

Palavras-chave: Biomateriais. Biovidro. Biovitro-cerâmica. Reciclagem. Teste *in vitro*.

Abstract

ABIB, Gabriel Henryque. **Transformation of window glass into biovitro-ceramics.** 2020. 104p. Dissertation (Master's in Science) - Postgraduate Program in Materials Science and Engineering, Federal University of Pelotas, Pelotas, 2020.

The present work presents the elaboration and characterization of biovitro-ceramics (BVC) of the $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ system, which are based on glasses from recycling. In this way, the aim was to search for a BVC with lower cost and the consequent use of glass that would be discarded, generating a product with high added value. With the change in the percentage of recycled glass used, four groups of samples were developed. The following percentages of recycled glass were evaluated for the development of a BVC: 90, 80, 70 and 60% of the weight of the new material being recycled glass and the rest a mixture of CaCO_3 , Na_2CO_3 and P_2O_5 . All variants were sintered in an oven with four different parameters. The first process took place at a heating rate of $5^\circ\text{C}/\text{min}$ to a temperature of 800°C and maintained for 30min. The following three procedures were performed with a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ and 30min stay at the final temperature, being 800°C , 850°C and 900°C . The change in their masses was verified, which decreased between 12% and 18%. Densities were measured by the Archimedes method and showed values from 4% to 20% lower than the theoretical density. The X-ray diffraction technique (XRD) was used to ascertain the phases present in the developed samples and confirm the formation of the BVC, verifying the presence, in its majority, of combeite phase, a silicate-based phase, as expected based on the compounds that were added. For the *in vitro* test, the samples were submerged in a simulated body fluid (SBF) solution for 7 days to check their bioactivity. The XRD technique performed after immersing the samples in the SBF showed the presence of compounds containing phosphate and calcium in their compositions. Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) was used to confirm the presence of the functional groups P-O and PO_4^{3-} . With the result of these characterizations there is an indication of the formation of an apatite layer on the surface of the BVC, that is, the material is bioactive.

Keywords: Biomaterials. Bioglass. Biovitro-ceramics. Recycling. *In vitro* test.

Lista de Figuras

Figura 1 – Exemplos de biomateriais cerâmicos.....	23
Figura 2 – Esquemática de neoformação óssea	31
Figura 3 - Diagrama ternário indicando a região de formação de vidro, conforme proposto por Hench (2006).	32
Figura 4 – Ilustração de como a camada de HCA é formada na superfície de biovidros submersos em SBF.....	36
Figura 5 – Representação da estrutura interna de um osso longo.....	39
Figura 6 – Esquema ilustrativo da região de cicatrização óssea do tecido ósseo em torno do implante.	40
Figura 7 – Fluxograma das atividades desenvolvidas.....	48
Figura 8 – Ilustração demonstrando a quantidade correta de material e esferas em um moinho	49
Figura 9 – Amostra imersa no SBF.	54
Figura 10 – Amostras após a sinterização.	57
Figura 11 – Perda de massa das amostras de mesma composição química, para diferentes parâmetros de sinterização.	59
Figura 12 – Perda de massa das diferentes amostras para os mesmos parâmetros de sinterização.	59
Figura 13 – Densidade das amostras de mesma composição química, para diferentes parâmetros de sinterização e a densidade do biovidro 45S5.....	63
Figura 14 – Densidade das diferentes amostras para os mesmos parâmetros de sinterização e a densidade do biovidro 45S5.....	63
Figura 15 – Análise por DRX das amostras sinterizadas a 800°C e taxa de aquecimento de 10°C/min antes da imersão no SBF.....	68
Figura 16 – Análise por DRX das amostras sinterizadas a 800°C e taxa de aquecimento de 10°C/min depois da imersão no SBF.....	69
Figura 17 – Análise por DRX das amostras sinterizadas a 800°C e taxa de aquecimento de 5°C/min antes da imersão no SBF.....	73
Figura 18 – Análise por DRX das amostras sinterizadas a 800°C e taxa de aquecimento de 5°C/min depois da imersão no SBF.....	74
Figura 19 – Análise por DRX das amostras sinterizadas a 850°C e taxa de aquecimento de 10°C/min antes da imersão no SBF.....	78

Figura 20 – Análise por DRX das amostras sinterizadas a 850°C e taxa de aquecimento de 10°C/min depois da imersão no SBF.....	79
Figura 21 – Análise por DRX das amostras sinterizadas a 900°C e taxa de aquecimento de 10°C/min antes da imersão no SBF.....	82
Figura 22 – Análise por DRX das amostras sinterizadas a 900°C e taxa de aquecimento de 10°C/min depois da imersão no SBF.....	83
Figura 23 – Difratoograma comparando as amostras do tipo A após imersão no SBF.	86
Figura 24 – Difratoograma comparando as amostras do tipo B após imersão no SBF.	87
Figura 25 – Difratoograma comparando as amostras do tipo C após imersão no SBF.	88
Figura 26 – Difratoograma comparando as amostras do tipo D após imersão no SBF.	88
Figura 27 – Espectros FTIR de transmissão das amostras do tipo A após imersão no SBF.	90
Figura 28 – Espectros FTIR de transmissão das amostras do tipo B após imersão no SBF.	92
Figura 29 – Espectros FTIR de transmissão das amostras do tipo C após imersão no SBF.	94
Figura 30 – Espectros FTIR de transmissão das amostras do tipo D após imersão no SBF.	96

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Linha do tempo dos biomateriais.....	21
Tabela 2 – Descrição dos tipos de biomateriais mais utilizados.	26
Tabela 3 - Concentração iônica dos SBFs e do plasma sanguíneo.....	38
Tabela 4 – Parâmetros de forno utilizados em cada amostra.	51
Tabela 5 - Ordem e quantidade de cada reagente para elaboração de 1000 ml de SBF	53
Tabela 6 – Composição química do vidro obtido por FRX.	56
Tabela 7 – Massa e perda de massa das amostras desenvolvidas, após a sinterização.	58
Tabela 8 – Estimativa de redução mássica das amostras, a partir de cálculos com base nas reações estequiométricas dos componentes, e comparação com a perda efetiva, medida em massa.	61
Tabela 9 – Valor de densidade aparente das amostras obtidas.	62
Tabela 10 – Porcentagem estimada de poros nas amostras.	66
Tabela 11 – Resumo das fases encontradas à 800°C e 10°C/min nas amostras do tipo A.....	71
Tabela 12 – Resumo das fases encontradas à 800°C e 10°C/min nas amostras do tipo B.....	71
Tabela 13 – Resumo das fases encontradas à 800°C e 10°C/min nas amostras do tipo C.....	71
Tabela 14 – Resumo das fases encontradas à 800°C e 10°C/min nas amostras do tipo D.....	72
Tabela 15 – Resumo das fases encontradas à 800°C e 5°C/min nas amostras do tipo A.....	76
Tabela 16 – Resumo das fases encontradas à 800°C e 5°C/min nas amostras do tipo B.....	76
Tabela 17 – Resumo das fases encontradas à 800°C e 5°C/min nas amostras do tipo C.....	76
Tabela 18 – Resumo das fases encontradas à 800°C e 5°C/min nas amostras do tipo D.....	77
Tabela 19 – Resumo das fases encontradas à 850°C e 10°C/min nas amostras do tipo A.....	80

Tabela 20 – Resumo das fases encontradas à 850°C e 10°C/min nas amostras do tipo B.....	81
Tabela 21 – Resumo das fases encontradas à 850°C e 10°C/min nas amostras do tipo C.....	81
Tabela 22 – Resumo das fases encontradas à 850°C e 10°C/min nas amostras do tipo D.....	81
Tabela 23 – Resumo das fases encontradas à 900°C e 10°C/min nas amostras do tipo A.....	85
Tabela 24 – Resumo das fases encontradas à 900°C e 10°C/min nas amostras do tipo B.....	85
Tabela 25 – Resumo das fases encontradas à 900°C e 10°C/min nas amostras do tipo C.....	85
Tabela 26 – Resumo das fases encontradas à 900°C e 10°C/min nas amostras do tipo D.....	86
Tabela 27 – Porcentagem de óxido necessário para chegar na composição desejada nas amostras do tipo A, B, C e D.	107
Tabela 28 – Quantidade de óxidos necessários para elaboração das amostras. ...	108
Tabela 29 – Quantidade de cada composto para elaboração das amostras.	108
Tabela 30 – Dados para o cálculo da densidade do vidro utilizado.	109
Tabela 31 – Dados para o cálculo da densidade teórica da amostra A.	110
Tabela 32 – Dados para o cálculo da densidade teórica da amostra B.	111
Tabela 33 – Dados para o cálculo da densidade teórica da amostra C.	111
Tabela 34 – Dados para o cálculo da densidade teórica da amostra D.	112

Sumário

1	Introdução	15
2	Revisão da literatura	18
2.1	Estudo dos materiais	18
2.2	Contexto histórico	18
2.3	Cerâmicas	22
2.4	Biomateriais	23
2.5	Materiais bioativos	29
2.6	Vidros bioativos	30
2.7	Biovitro-cerâmicas	33
2.8	Mecanismo de formação da apatita	34
2.9	Bioatividade	36
2.9.1	Tecido ósseo e suas características	38
2.9.2	Osteointegração	39
2.10	O estado da arte	43
3	Objetivo	46
3.1	Objetivos específicos	46
4	Limitações no trabalho de pesquisa	47
5	Materiais e métodos	48
5.1	Materiais	48
5.2	Preparação das amostras	49
5.3	Densidade pelo método de Arquimedes	52
5.4	Preparação da solução Simuladora do Fluido Corporal e imersão	52
5.5	Caracterização das amostras	55
6	Resultados e Discussão	56
6.1	Caracterização das fases	67
6.1.1	Difração de raios X	67
6.1.2	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier	89
7	Conclusões	99
8	Referências	101
	Apêndice A – Cálculos da quantidade de matéria-prima para elaboração das amostras	107
	Apêndice B – Cálculo da densidade teórica das amostras	109

1 Introdução

Em pouco mais de um século, o ser humano promoveu transformações na sociedade, no âmbito cultural, ambiental e social. Essas mudanças ocorreram principalmente pela vontade e persistência que as pessoas têm em buscar novos meios, métodos e tecnologias, a fim de melhorar o nosso bem-estar. Por isso, existe a necessidade de estarmos continuamente estudando e pesquisando as mais diversas áreas do conhecimento.

Conforme os estudos vão se desenvolvendo, pode ocorrer o encontro entre diferentes ciências, que nas suas raízes podem parecer que são distintas, mas ao se aprofundar, pode-se perceber a complementação que uma área pode fazer em outra e vice-versa.

A Ciência e Engenharia de Materiais é uma dessas áreas de conhecimento que se adoleceu muito nos últimos anos, pois conforme os produtos foram evoluindo, os materiais também precisavam se adaptar aos novos cenários. A medicina é outro campo de estudo que se desenvolveu tremendamente no último século. Novos métodos de tratamento, novas técnicas e novos equipamentos foram criados e conseqüentemente novos materiais foram desenvolvidos para atender a rigorosidade que a saúde humana exige. Com isso, observamos a união da área biológica com a área tecnológica com o intuito de melhorar a qualidade de vida.

Um dos estudos que envolve diferentes áreas da ciência são os biomateriais, os quais são materiais passíveis de serem utilizados no tratamento da saúde humana. Existem diversas utilizações para esses novos materiais, os quais podem ser metálicos, cerâmicos ou poliméricos, dependendo de cada caso e de cada uso. Por exemplo, materiais implantáveis (próteses ortopédicas e odontológicas, válvulas cardíacas, suturas, tendões), sistemas de fornecimento de medicamentos (filmes, subdérmicos e partículas), enxertos e reconstruções, órgãos artificiais (coração, rim, pulmões), entre outras (PIRES; BIERHALZ; MORAES, 2015).

Muitos produtos feitos para uso médico são produzidos a partir de materiais cerâmicos, os quais são elementos não-metálicos e metálicos ligados covalentemente e iônica e termicamente. Devido aos elétrons estarem localizados entre os íons, a condutividade elétrica e térmica é baixa. São muitas vezes utilizados como reconstrutor ou substituto de elementos do tecido ósseo que sofreram algum tipo de

avaria. Estes materiais apresentam, em sua composição, íons presentes no corpo humano, como o cálcio e o potássio, isso reflete em sua excelente compatibilidade com o corpo humano (WANG, 2004).

Em determinadas aplicações, algumas das propriedades das cerâmicas são mais adequadas que as dos metais. A menor densidade, a boa estabilidade dimensional, pureza, elevada resistência à compressão e à corrosão faz com que esses materiais sejam muito utilizados na substituição de ossos e implantes dentários (PIRES; BIERHALZ; MORAES, 2015).

No caso de próteses, por exemplo, existem normas vigentes que regulamentam como elas devem ser elaboradas. As exigências estão relacionadas com: O projeto, a escolha do material, o processo de fabricação, o método de colocação, a técnica cirúrgica, a sua conservação e seus carregamentos. Tudo isso é determinante e deve ser analisado para que a fixação da prótese ocorra de forma satisfatória para a sua aplicação (BRANEMARK, 1985). As normas para implantes cirúrgicos são separadas em três níveis. O primeiro é referente aos requisitos gerais para implantes, como por exemplo a ISO 14630 (*Non-active surgical implants – General requirements*). O segundo são requisitos particulares para família de implantes, sendo um exemplo a ISO 21534 (*Non-active surgical implants – Joint replacement implants – Particular requirements*). O último nível refere-se aos requisitos específicos para cada tipo de implante, o qual tem como exemplo a ISO 21536 (*Non-active surgical implants – Joint replacement implants – Specific requirements for knee-joint replacement implants*).

Para que a interação osso-implante seja efetiva, técnicas mais modernas de fabricação de próteses estão sendo desenvolvidas. Muitas pesquisas são baseadas na otimização de propriedades, como o grau de pureza e o acabamento superficial. Em sua tese de doutorado, Lopes (2015) estudou as mudanças na superfície de biovidros através do enriquecimento com íons modificadores de rede, sendo utilizado o Ca^{+2} . Com essa mudança, houve um aumento na taxa de lixiviação dos íons de sódio e cálcio e, portanto, uma maior velocidade de formação da camada de apatita. Portanto, materiais utilizados há bastante tempo podem sofrer modificações para que seu uso seja amplificado ou melhorado.

A avaliação da reação desses novos materiais com o corpo humano é extremamente importante, por isso alguns métodos são amplamente usados há bastante tempo, mostrando a sua eficiência em obter respostas sobre o comportamento do material. As técnicas mais empregadas são *in vitro*, no qual a bioatividade é verificada em líquido corporal simulado ou *simulated body fluid* (SBF) e *in vivo*, onde o implante é colocado em animais, como ratos e coelhos. O primeiro método foi desenvolvido por Kokubo e Takadama (2006) e posteriormente aplicado em diversos experimentos, pois é uma técnica bastante precisa. Daguano (2011) foi uma das diversas pesquisadoras que utilizaram essa técnica em seus estudos, no qual era necessário verificar a bioatividade dos biovidros desenvolvidos. Nos testes *in vivo*, Lopes (2015) utilizou 40 ratos albinos machos (*Rattus norvegicus*) que tiveram biovidros implantados em suas tíbias (como haste) e no músculo (em pó), com isso houve uma maior precisão sobre a bioatividade dos materiais empregados.

Neste contexto, o presente trabalho visa avaliar quais são as mudanças nas diversas propriedades e características dos biovidros ao ser utilizado vidros reciclados em sua fabricação.

2 Revisão da literatura

2.1 Estudo dos materiais

Os materiais baseiam-se em partículas discretas de tamanho submicroscópico. As teorias atômicas determinam o seu comportamento. A sua organização espacial pode ser com átomos completamente desordenados até a completa ordem como em um monocristal. Sua classificação geralmente é de acordo com alguns critérios mais típicos, como a composição, sua estrutura ou propriedades (MERCIER; ZAMBELLI; KURZ, 2002).

A ciência dos materiais busca organizar os elos entre composição, organização atômica ou molecular, a microestrutura e as propriedades macroscópicas. Já a engenharia dos materiais complementa a ciência através do estudo dos processos de fabricação, transformação e modelagem (MERCIER; ZAMBELLI; KURZ, 2002).

Antigamente, a escolha de determinado material para um produto era mais empírica, pois era muito complicado determinar precisamente as propriedades dos materiais. Algum tempo depois era necessário uma precisão maior na escolha dos materiais, com isso o estudo das matérias-primas foi aprofundado e o conhecimento foi espalhado pelo mundo. Uma abordagem unificada, quantitativa e fundamental para uma descrição do comportamento dos materiais de engenharia tornou-se absolutamente essencial (MERCIER; ZAMBELLI; KURZ, 2002).

O estudo dos materiais apresenta um caráter geral e uma abordagem multidisciplinar, como a química e a física das ciências básicas e a parte da engenharia para aplicações e manufatura. Ela visa produzir materiais com propriedades bem definidas e trata todo o material de forma única, compartilhando os mesmos embasamentos teórico e ferramentas experimentais. As contribuições da ciência e tecnologia dos materiais são enormes, de modo a transformar a vida dos seres humanos em poucas décadas (MERCIER; ZAMBELLI; KURZ, 2002).

2.2 Contexto histórico

O termo biomaterial foi definido muito recentemente, contudo o uso dos materiais passíveis de serem utilizados no tratamento da saúde humana é bastante antigo, com registros da utilização de suturas de ferimentos datando 5000 a.C. (RATNER, 2013). Civilizações ricas e poderosas, como os romanos, chineses, astecas e egípcios, já utilizavam alguns metais, como o ouro, no tratamento

odontológico, e placas no reparo de lesões cranianas. Outro material que teve o seu uso muito difundido era a madeira, a qual servia para o mesmo fim (RATNER, 2013).

Nesse começo, ocorriam muitos problemas em relação aos implantes médicos, por causa de infecções e reações que ocorriam devido ao tipo de material no ambiente biológico. Isso se deve à falta de estudos e tecnologia em biomateriais. Relatos da utilização de fios de ferro na fixação de ossos fraturados, em 1775, demonstra muito bem essa dificuldade. Contudo, as mais diversas reações entre o tecido e o implante traziam muitos malefícios ao indivíduo (LAING, 1979).

Os anos foram passando e novas tentativas eram feitas para tratar traumas graves, como em tecidos ou órgãos, contudo o tratamento era muito rudimentar, devido à falta de opções de tratamento. O resultado, geralmente, era a amputação ou remoção da região afetada (RATNER, 2013). Na metade do século XIX, Dr. Joseph Lister criou a técnica asséptica, a qual consiste em uma variedade de métodos que garantem a diminuição do contágio de tecidos vivos por microrganismos (MARKET HOUSE BOOKS, 1999). Isso acarretou a redução drástica das infecções pós-cirúrgicas. Outra contribuição importante de Joseph Lister foi a análise de quais metais apresentavam a menor reação nos tecidos. Ele concluiu que a platina era o menos reativo e, portanto, o melhor a ser utilizado para fins médicos. A prata foi outro material que apresentou excelentes resultados (PARK; LAKES, 2007).

No último ano do século XIX, pregos de ferro chapeados a ouro foram utilizados na Alemanha. Verificou-se a necessidade de os materiais serem tanto biocompatíveis com o corpo humano quanto biofuncionais, ou seja, além de não causar reações adversas, o biomaterial deve apresentar características adequadas para cumprir a função desejada (Requisitos mecânicos). Mesmo com o grande avanço na elaboração de diversas ligas metálicas no decorrer da Primeira Grande Guerra, muitas não puderam ser utilizadas na medicina pela falta de compatibilidade (LAING, 1979).

A compatibilidade dos biomateriais começou a ser estudada de fato em 1924, quando o Dr. Arthur Adalbert Zierold analisou o uso de metais em cachorros. Na época da Segunda Guerra Mundial, observou-se que ligas de cromo-cobalto-molibdênio, tântalo e titânio eram compatíveis com os tecidos. No pós-guerras, o

estudo dos biomateriais deu um enorme salto, pois havia a necessidade de tratar os graves acidentes dos soldados que retornaram (LAING, 1979).

Com a rápida evolução do ramo dos biomateriais durante o século XX, houve a necessidade da junção de diferentes áreas de conhecimento, como a química, física, engenharia, biologia e medicina pelos pesquisadores. Todas essas ciências têm papel fundamental e afetam diretamente o desenvolvimento e avaliação dos materiais utilizáveis em meio biológico (RATNER, 2013).

A bioatividade é um conceito importante que surgiu durante o desenvolvimento dos biomateriais mais modernos. O seu surgimento veio junto com a introdução aos materiais bioativos. Isso significa que o biomaterial deve estimular uma resposta benéfica através da interação com o tecido hospedeiro (LOPES, 2015).

Ao final da década de 60, o Dr. Larry Hench verificou a capacidade de criação de ligações químicas diretamente com o tecido ósseo e estimular o crescimento do osso, ou seja, ocorreu a formação de novo tecido. Isso foi observado em sua nova criação, o *bioglass* 45S5. A nova formação de tecido se deve a sua composição química, a qual apresenta menor teor de SiO_2 , maior concentração de Na_2O e CaO e uma razão de $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ grande. Isso eleva a reatividade do material com meios aquosos (LOPES, 2015).

Por volta dos anos 70, havia a necessidade de conhecer o que acontecia na interface tecido-implante. Então o conceito de osteointegração foi elaborado pelo ortopedista sueco Per-Ingvar Brånemark. Segundo o médico, a osteointegração ou osseointegração é “a ligação estável, direta, estrutural e funcional entre os ossos e a superfície de um implante sujeito a cargas funcionais em nível microscópico.” Nesse processo, ocorre a migração das células ósseas para a superfície do implante colocado no osso (BRÅNEMARK, 2005). A tabela 1 resume cientistas e desenvolvimento dos materiais ao longo do tempo.

Tabela 1 – Linha do tempo dos biomateriais.

Ano	Pesquisador	Desenvolvimento
Século XVIII - XIX		Vários dispositivos metálicos para corrigir fraturas; Fios e pinos de Fe, Au, Ag e Pt
1860-1870	J. Lister	Técnicas cirúrgicas assépticas
1886	H. Hansmann	Placa de fratura de aço níquelado
1893-1912	W. A. Lane	Parafusos e placas de aço para fixação de fraturas
1909	A. Lambotte	Placas de latão, Al, Ag e Cu
1912	Sherman	Chapa de aço vanádio, primeira liga desenvolvida exclusivamente para uso médico
1924	A. A. Zierold	Stellite (liga CoCrMo), um material melhor que as ligas Cu, Zn, aços, Mg, Fe, Ag, Au e Al
1926	M. Z. Lange	Aço inoxidável 18-8sMo (2-4% Mo) para maior resistência à corrosão do que o aço inoxidável 18-8
1931	M. N. Smith-Petersen	Primeiro prego projetado para fixação de fratura do colo do fêmur feita originalmente em aço inoxidável, posteriormente alterada para Vitallium
1936	C. S. Venable, W. G. Stuck	Vitallium
1938	P. Wiles	Primeira substituição total do quadril
1946	J. e R. Judet	Primeira prótese de quadril biomecanicamente projetada; primeiros plásticos usados na substituição de juntas
1940s	M. J. Dorzee, A. Franceschetti	Acrílicos para substituição da córnea
1947	J. Cotton	Ti e suas ligas
1952	A. B. Voorhees, A. Jaretzta, A. H. Blackmore	Primeira substituição de vasos sanguíneos feita de tecido
1958	S. Furman, G. Robinson	Primeira estimulação direta bem sucedida do coração
1958	J. Charnley	Primeiro uso de cimento ósseo acrílico na substituição total do quadril
1960s	A. Starr, M. L. Edwards, L. L. Hench	Válvula cardíaca Biovidro 45S5
1970s	W. J. Kolff	Substituição total do coração experimentalmente Ceravital®
1990s		Implantes refinados que permitem crescimento ósseo Bioverit® I, II e III
2000s		Engenharia de tecidos Materiais em nanoescala A-W Cerabone®

Fonte: PARK; LAKES, 2007 (Adaptado pelo autor).

2.3 Cerâmicas

Quando elementos não-metálicos (Oxigênio, Nitrogênio e Carbono) e metálicos apresentam ligações iônicas e covalentes forma-se um produto cerâmico, o qual é um composto inorgânico. Como os elétrons nesse tipo de ligação estão localizados entre os íons e há forte ligação atômica, há baixa condutividade elétrica e térmica. Estes materiais apresentam em suas propriedades mecânicas alta rigidez, resistência e dureza e, conseqüentemente, pouca ductilidade, ou seja, são materiais frágeis. Resistem melhor à altas temperaturas e a ambientes severos quando comparados com os metais e os polímeros (CARTER; NORTON, 2013).

As cerâmicas são utilizadas em diversos tipos de aplicações que muitas vezes são totalmente diferentes umas das outras. As vitro-cerâmicas possuem elevada resistência mecânica e baixo coeficiente de expansão térmica, por isso são utilizadas como peças para irem ao forno e vidros de fornos e fogões. Já as que tem base de argila, possuem uma resistência mecânica menor, mas são muito utilizadas na fabricação de tijolos e porcelanas. As cerâmicas refratárias são muito resistentes às altas temperaturas sem fundir, se decompor e permanecer não-reativo e inerte. São muito utilizadas na forma de tijolos utilizados em fornos que necessitam altas temperaturas (CALLISTER; RETHWISCH, 2016).

O vidro, um sólido não cristalino, faz parte dessa família de materiais cerâmicos à base de silicatos. Os mais comuns, utilizados no dia a dia, são à base de sílica com a adição de diferentes óxidos, como o CaO e o Na₂O. Esses óxidos são incorporados e modificam a rede de SiO₄⁴⁻ (CALLISTER; RETHWISCH, 2016). Para a fabricação dos vidros, é exigido uma grande quantidade de energia e matéria-prima. Por esse motivo, a sua reciclagem é extremamente importante, pois além de ser praticamente 100% reciclável, há uma enorme economia de energia, quando reciclado. O vidro reciclado faz parte de 35% de todo vidro produzido no Brasil (CESAR; DE PAULA; KROM, 2004). A possibilidade de utilizar um vidro reciclado como parte da fabricação de biovidros pode contribuir para a redução dos custos, pois a utilização de uma matéria-prima de baixo custo diminui os valores de produção. Com isso, uma parcela maior da população pode aproveitar dos benefícios desse material nos tratamentos da saúde.

Pela sua enorme variedade de propriedades, foi possível trabalhar com alguns tipos de cerâmicas que possam ser utilizadas em tratamento da saúde humana. A partir desse conceito surgiram as biocerâmicas. Elas são altamente utilizadas para reconstruir ou substituir elementos afetados do tecido ósseo. A sua compatibilidade se dá pela sua composição de íons que também são encontrados no corpo humano, como o cálcio e o potássio e íons pouco tóxicos, como o zircônio e o titânio (HULBERT, 2013). A figura 1 apresenta exemplos de componentes cerâmicos utilizados como biomateriais. Podemos ver no canto superior esquerdo materiais baseados no fosfato de cálcio para enxerto ósseo, no formato de pó, grânulos, blocos porosos e revestimento (DOROZHKIN, 2009). Mais à direita, estão exemplos de biocerâmicas de alumina/zircônia utilizadas em próteses das juntas de quadril e na odontologia (PINA; REIS; OLIVEIRA, 2018). Por fim, no canto inferior esquerdo vidros bioativos e vitro-cerâmicos utilizados no reparo e na regeneração óssea (PINA; REIS; OLIVEIRA, 2018).

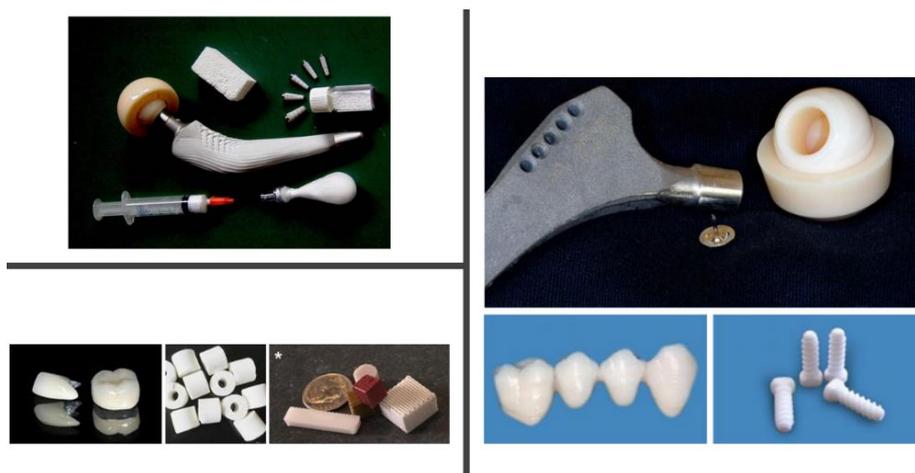


Figura 1 – Exemplos de biomateriais cerâmicos.

Fonte: PINA; REIS; OLIVEIRA, 2018 (Adaptado pelo autor).

2.4 Biomateriais

Os materiais que podem ser utilizados na fabricação de equipamentos capazes de substituir partes ou determinadas funções do corpo humano, de forma segura, confiável, econômica e fisiologicamente aceitável são denominados biomateriais. A Universidade de Clemson apresentou a sua definição sobre o tema como “Uma substância sistematicamente e farmacologicamente inerte desenvolvido para implantação ou incorporação em sistemas vivos”. Contudo, nessa época, acreditava-

se que os materiais deveriam ser somente inertes, algo que foi derrubado com o surgimento dos materiais bioativos (PARK; LAKES, 2007).

Helmus e Twenden (1995) apresentam uma definição mais detalhada sobre o assunto, considerando os biomateriais como:

“Qualquer substância (outra que não droga) ou combinação de substâncias, sintética ou natural em origem, que possa ser usada por um período, completa ou parcialmente como parte de um sistema que trate, aumente ou substitua qualquer tecido, órgão ou função do corpo”.

Isso significa que, para ser considerado biomaterial, o material deve substituir, no todo ou em parte, algum sistema biológico. Podem ser cerâmicos, metálicos, poliméricos ou compósitos dependendo da sua aplicação (HELMUS; TWEDEN, 1995).

Tendo como principal objetivo trazer benefícios e melhoras à saúde humana, os biomateriais podem ser utilizados no reparo das funções dos tecidos e órgãos do corpo. Por esse motivo, é extremamente importante compreender a relação entre as propriedades, funções e estruturas do biomaterial (HELMUS; TWEDEN, 1995).

Observações devem ser feitas na escolha do material utilizado na produção dos implantes. Propriedades químicas, física e mecânicas precisam ser verificadas para ver se atendem as determinações. Algumas dessas características estão explanadas a seguir (CARNEIRO, 2007):

- **Rugosidade:** A finalidade do produto determinará essa característica. Caso seja para juntas ortopédicas, é preciso uma superfície espelhada, ou seja, pouco rugosa. Quando a interação implante-tecido é imprescindível, a rugosidade deverá ser elevada.
- **Módulo de Elasticidade:** A fim de evitar a atrofia do membro que receberá o implante, o módulo de elasticidade deverá ser parecido com o do osso no qual será inserido.
- **Resistência Mecânica:** Geralmente os implantes estão em locais bastante solicitados, por isso sua resistência deve ser tal que não acarrete problemas ao paciente, como a troca da prótese.

- Fadiga: Sua vida deve ser projetada para ser infinita. Trincas não podem surgir ao longo do tempo, para evitar a alteração do implante.
- Absorção de água: Algumas propriedades se alteram quando existe uma quantidade de umidade. Entre as que podemos destacar estão a resistência à tração, à fadiga, à fluência, o módulo de Young, torção ou flexão. Caso o material seja hidrofílico, a degradação começará pelo interior até a superfície, caso seja hidrofóbico, o processo será inverso.
- Bioestabilidade: A degradação de fios de suturas e sistemas de entrega de medicamentos deve ser controlada, enquanto para próteses deve ser estável.
- Bioatividade: É a característica que o material apresenta que determina a sua participação em determinadas reações. Um bom exemplo é a hidroxiapatita, a qual é bastante difundida em implantes endo-ósseos, por causa do seu auxílio no ancoramento do osso.
- Esterilização: Dependendo do método, pode-se mudar o estado energético da superfície do implante e conseqüentemente a resposta celular. Ao irradiar polímeros com raios gamas, efeitos negativos poderão ocorrer.

A resposta que o material terá no corpo do hospedeiro deverá ser checada, ou seja, não deverá estimular reações adversas e funcionar completamente conforme o seu planejamento. Alguns dos materiais que são mais aceitos pelo tecido ósseo são o titânio, nióbio, tântalo e hidroxiapatita. A tabela 2 apresenta alguns exemplos de biomateriais, com suas vantagens, desvantagens e aplicações.

Tabela 2 – Descrição dos tipos de biomateriais mais utilizados.

Biomaterial	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Polímeros:			Suturas
Polietileno		Baixa resistência	Artérias
PTFE	Elasticidade;	mecânica	Veias
Poliéster	Fácil fabricação	Degradação	Maxilofacial (nariz,
Poliuretano	Baixa densidade	dependente do	orelhas, maxilar,
PMNA		tempo	mandíbula, dente)
Silicone			Tendão artificial
			Oftalmologia
		Baixa	
		biocompatibilidade	
Metais e ligas:	Alta força de tensão	Corrosão em meio	
Aço-inoxidável	Alta resistência ao	fisiológico	Fixação ortopédica
Liga de titânio	desgaste	Perda das	(parafusos, pinos,
Liga de cobalto-	Energia de	propriedades	placas, fios, hastes)
cromo	deformação alta	mecânicas com	Implantes dentários
		tecidos conectivos	
		moles	
		Alta densidade	
Cerâmicas e vidros:			Ossos
Alumina	Boa compatibilidade	Baixa força de	Juntas
Zircônio	Resistencia à	tensão	Dentes
Carbono	corrosão	Baixa resistência	Válvulas
Fosfato de cálcio	Inercia	mecânica	Tendões
Porcelana	Alta resistência à	Baixa elasticidade	Vasos sanguíneos
Vidros bioativos	compressão	Alta densidade	Traqueias artificiais
Compósitos:			Válvula cardíaca
Fibra de carbono			artificial (carbono ou
Resina termofixa	Boa compatibilidade		grafite pirolítico)
Fibra de carbono-	Inércia	Material de	Implantes de juntas
termoplástico	Resistencia à	fabricação	de joelho (fibra de
Carbono-carbono	corrosão	incompatível	carbono reforçada
Fosfato de cálcio-	Alta força de tensão		com polietileno de
colágeno			alta densidade)

Fonte: PARK; LAKES, 2007 (Adaptado pelo autor).

Para analisar a utilidade de um biomaterial, deve-se, primeiramente, verificar quais os requisitos ele deve atender para determinada aplicação. Em seguida, testes são executados para determinar a composição, propriedades mecânicas, toxicologia etc. A próxima etapa é o estudo do comportamento do biomaterial em experimentos *in vitro* e *in vivo*. Caso o material seja aprovado, ainda se faz necessário a continuidade das análises, para verificar pontos de melhora e o comportamento a longo prazo (PIRES; BIERHALZ; MORAES, 2015).

As características dos biomateriais não podem ser generalizadas, pois isso depende de cada caso. Contudo, podemos destacar algumas que se fazem necessárias independentemente da situação. Na parte biológica precisa ter conhecimento sobre a biocompatibilidade, toxicidade e estímulo à adesão. Na física verifica-se a rugosidade, porosidade, tensão de ruptura, alongamento e outros. Quimicamente é analisado a densidade, estabilidade e degradação (PIRES; BIERHALZ; MORAES, 2015).

A comercialização dos biomateriais está crescendo cada vez mais e suas vendas anuais falam por si só. O valor de renda gerado pelo comércio de objetos fabricados com biomateriais também deve ser destacado. As vendas globais no ano de 2019 equivalem a US\$ 105 bilhões. As previsões para o ano de 2024 são muito otimistas, o montante poderá ser praticamente duas vezes maior que em 2019 (MARKETSANDMARKETS, 2019)

A propriedade mais importante dos biomateriais é a não reação tóxica com o local em que ele está inserido. Suas outras propriedades devem variar de acordo com cada aplicação, podendo apresentar propriedades totalmente diferentes para cada caso. Há quatro pré-requisitos que devem ser seguidos pelos biomateriais (TEOH, 2004):

- Biocompatibilidade – Não pode ocorrer a degradação pelo meio biológico e nem perda da sua principal função. A liberação de substâncias não deve existir para que não seja danosa ao receptor.
- Biofuncionalidade – Para cumprir o seu papel, o biomaterial deve apresentar propriedade mecânicas e físicas adequadas para a situação.

- Esterilização – Ao ser esterilizado, não poderá sofrer qualquer modificação.
- Manufatura – A fabricação não deve afetar suas características fisiológicas.

Pode-se dividir os biomateriais em 3 gerações (NAVARRO et al., 2008):

- 1ª Geração – Baseado na funcionalidade do material e não na estética. Geralmente usavam-se materiais naturais ou nobres;
- 2ª Geração – Maior desenvolvimento. Avanço da engenharia, medicina e ciência de materiais. Materiais específicos eram utilizados em aplicações específicas;
- 3ª Geração – Biomimético (Estudo das formas e funções biológicas para sua reprodução) e Engenharia de Tecidos (Tecnologia de materiais utilizada no desenvolvimento de estruturas que possam servir de substrato para o crescimento de células *in vitro* formando, assim, um novo tecido).

Primeiro, o foco dos biomateriais era a fusão de ótimas propriedades físicas com baixa resposta imunológica. O aço inoxidável, as ligas de cobalto-cromo e as ligas de titânio são algumas das ligas metálicas que apresentam essa combinação. Para as cerâmicas, podemos destacar a zircônia (ZrO_2) e a alumina (Al_2O_3). Por fim, os polímeros utilizados com esse intuito são o silicone, o polietileno (PE), polipropileno (PP), entre outros (GUTIERRES et al., 2005; NAVARRO et al., 2008).

Em seguida, houve o melhoramento dos biomateriais. Eles deveriam desenvolver uma interação com o ambiente biológico e criar uma conexão entre o tecido e o implante (bioatividade). Ocorreu a criação de materiais que seriam absorvidos progressivamente pelo organismo durante a regeneração do tecido original. Alguns exemplos para as cerâmicas são os vidros bioativos e os fosfatos de cálcio. Alguns polímeros também estão nessa categoria, como o PGA (ácidos poliglicólico), a quitosana e os hidrogéis (GUTIERRES et al., 2005; NAVARRO et al., 2008).

Mais recentemente, foi apresentada a união do conceito de bioatividade com biodegradabilidade. A engenharia de tecidos é a área que dá a direção desses novos

estudos. Muitos desses materiais têm a capacidade de regenerar o tecido, evitando a sua substituição. Peles artificiais, cimentos ósseos, *scaffolds* (estruturas 3D) de cerâmicas associadas às células, são algumas amostras da evolução que os biomateriais tiveram (GUTIERRES et al., 2005; NAVARRO et al., 2008).

Ao serem implantados, os biomateriais sofrem uma reação do tecido ao corpo estranho que adentrou seu meio de diferentes maneiras. A reação que ocorrerá depende de como o tecido reagirá ao entrar em contato com a superfície do implante. Dessa forma há a separação dos biomateriais em categorias diferentes (HENCH; WILSON, 2013):

- Bioinertes – Não existe praticamente nenhuma interação entre as partes. Sua fixação ocorre por saturas, parafusos ou cimentação. Nesse grupo estão os metais, a alumina, a zircônia e o polietileno.
- Porosos – Ocorre o crescimento do tecido para dentro dos poros. Alguns exemplos são a hidroxiapatita e metais recobertos com essa cerâmica.
- Bioativos – Há uma forte interação entre o implante e o tecido ósseo. Reações iônicas geram uma camada de apatita carbonatada, sendo equivalente a fase mineral do osso. A fixação acontece pela ligação entre os cristais de hidroxicarbonatoapatita e colágeno.
- Bioabsorvíveis – Acontece a absorção lenta do material, o qual é substituído pelo tecido fibroso.

A seguir será explanado mais detalhadamente os materiais bioativos, foco deste trabalho, material altamente utilizados na produção de próteses.

2.5 Materiais bioativos

Para que ocorra a formação de tecido sobre a superfície de um implante fabricado com biomaterial é preciso existir uma bioatividade. Pela interdifusão de íons, a ligação química entre o biomaterial e o tecido se torna estável. Isso cria uma interface com capacidade de suportar cargas funcionais, melhorando sua fixação e dificultando movimentos não planejados. Contudo, o período para formação da ligação, a espessura e as propriedades mecânicas variam conforme o material.

O conceito de biocompatibilidade foi introduzido baseado nos biovidros através da hipótese a seguir: “A biocompatibilidade de um material para implante é ótima se o material proporciona a formação de tecidos normais na sua superfície e, adicionalmente, se ele estabelece uma interface contínua capaz de suportar as cargas que normalmente ocorrem no local da implantação” (WANG, 2004).

Junto com a definição de bioatividade, foi criado o índice de bioatividade do material (I_B), o qual determina o período hábil para que a ligação entre o implante e o tecido seja maior que 50% (HENCH, 1991).

A ligação entre o biomaterial e o tecido acontece pela formação de um componente que se assemelha muito ao tecido ósseo, através da sua composição e estrutura química, conhecida como hidroxicarbonatoapatita (HCA). Aglomerados policristalinos desse material crescem com fibrilas de colágeno incorporadas dentro de si, criando um vínculo entre o material inorgânico e o organismo. O resultado dessa interação é muito semelhante ao que ocorre entre tecidos ósseos, tendões e ligamentos (DAGUANO, 2011).

A partir das diferentes reações que o material bioativo pode ter, Hench e Wilson (2013), criaram duas classificações que separam melhor esses materiais pela sua funcionalidade (DAGUANO, 2011):

- Osteoindutores (Classe A): Estimulam respostas intracelular e extracelular. Há propagação de tecido ósseo na superfície pelo aumento dos osteoblastos. Tantos tecidos moles como os rígidos podem se ligar com esses materiais. Seu índice de bioatividade varia entre 8 e 13. O *Bioglass 45S5* está nessa categoria, com $I_B = 12$.
- Osteocondutores (Classe B): Existe somente uma resposta extracelular. Em sua superfície existe um ambiente propício para que as células do tecido ósseo se fixem, cresçam e atravessem o material. O índice de bioatividade começa com valor 3 e pode chegar até 6. Alguns exemplos são a hidroxiapatita e o *Cerabone*.

2.6 Vidros bioativos

O Prof. Larry L. Hench desenvolveu os vidros bioativos (VB) através da síntese de vários vidros contendo misturas de sílica, fosfato, óxido de cálcio e

sódio. Em meio aquoso, como o corpo humano, a superfície do VB libera íons de Na^+ , Ca^{2+} e PO_4^{3-} . Isso se dá como resposta dos íons H_3O^+ da solução. Durante a precipitação, os íons de cálcio e fosfato liberados pelo vidro e pela solução formam uma camada superficial rica em cálcio-fosfato (Ca/P). A fase de cálcio-fosfato acumulado na superfície é inicialmente amorfa. Em seguida ela é cristalizada para a estrutura de hidroxiapatita carbonatada (HCA) ao incorporar os ânions de carbonato da solução, conforme a figura 2 (HENCH; ANDERSSON, 2013).

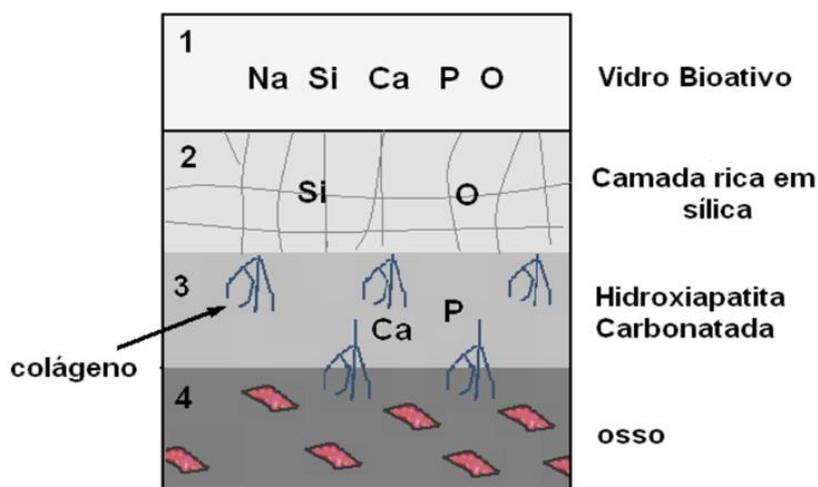


Figura 2 – Esquematização de neoformação óssea

Fonte: HELMUS; TWEDEN, 1995 (Adaptado pelo autor).

No seu primórdio, o VB era feito pela fusão de pós com composição de 45% SiO_2 , 24,5% CaO , 24,5% NaO_2 e 6% P_2O_5 . Esse VB foi denominado 45S5 *bioglass*. Para fazer o VB, a concentração de SiO_2 é reduzida, mantendo a estabilidade do sistema e aumentando a solubilidade do vidro, isso permite a disponibilidade de um maior número de íons ativos na interface do material. A concentração de sódio é maior para que o balanço fisiológico dos íons seja mantido, isso mantém o pH local neutro ou um pouco básico. Isso é necessário para promover as reações necessárias para a formação das camadas bioativas (HENCH; ANDERSSON, 2013).

Buscando a melhoria das propriedades do VB, diferentes elementos foram adicionados, como zinco, titânia, magnésio, zircônia, boro e prata. O zinco faz com que a ligação do osso com o vidro aumente, além disso ele diminui a solubilidade no fluido corporal e aumenta a osteocondutividade. O magnésio faz com que o crescimento de osteoblastos seja mais agilizado. O boro ajuda no crescimento de

células mesenquimais, as quais são importantes para a formação de novos fibroblastos durante a cicatrização ou formação de outras células como osteoblastos. A prata é bacteriostática e bactericida, ajudando no período de recuperação (HELMUS; TWEDEN, 1995).

Quando se utiliza materiais bioativos para substituir ou reparar tecidos, eles devem apresentar uma cinética química controlada, de acordo com as mudanças que ocorrem na reparação. Se a taxa de dissolução for muito rápida, as concentrações iônicas são demasiadamente altas para ser eficaz. Se for muito baixa, as concentrações são baixas para estimular a proliferação e diferenciação celular (HELMUS; TWEDEN, 1995).

A bioatividade de um biomaterial depende quase que exclusivamente da sua composição. Um diagrama de composição para o sistema de vidros baseado no silicato ($\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$) e que podem apresentar uma ligação com o osso foi proposto por Hench e colaboradores (ISLAM et al., 2017) . Esse diagrama encontra-se na figura 3.

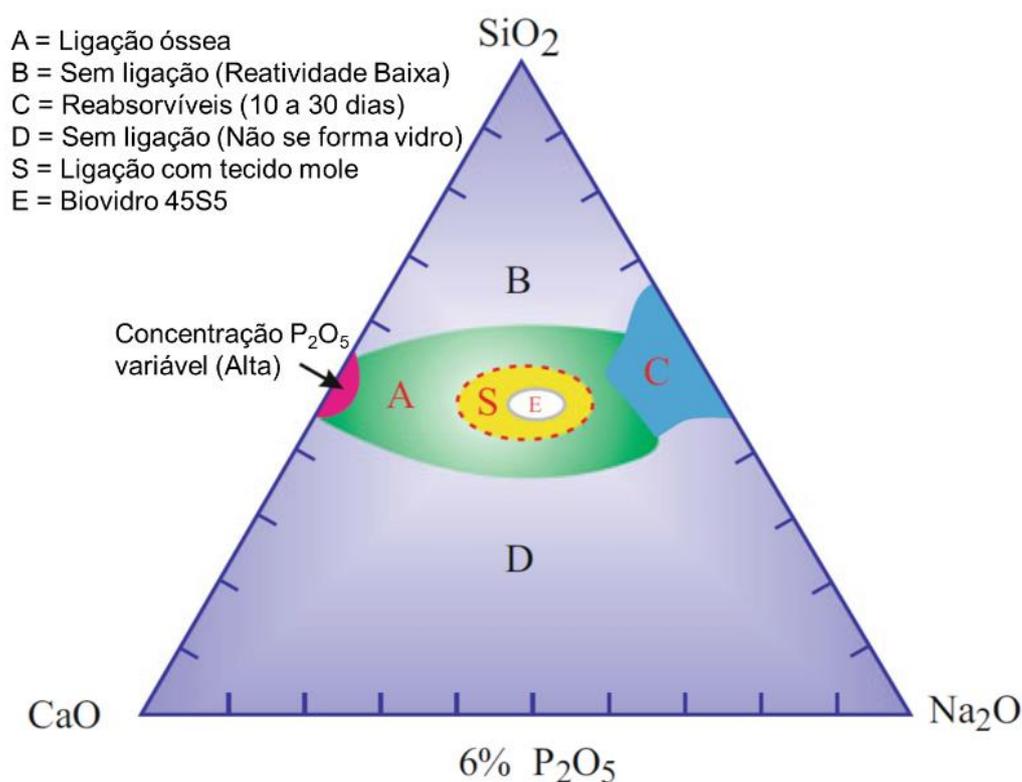


Figura 3 - Diagrama ternário indicando a região de formação de vidro, conforme proposto por Hench (2006).

Fonte: KAUR, 2017 (Adaptado pelo autor).

Vidros com composição na região A são considerados bioativos e, portanto, podem induzir uma ligação com o osso. Na região B encontram-se os vidros que são praticamente inertes, ou seja, não se ligam ao tecido. A região C estão as composições de vidros altamente bioabsorvíveis (10-30 dias). A região D é a área em que não se forma um vidro. Por fim, na região S estão os materiais que se ligam ao tecido mole (HENCH; ANDERSSON, 2013).

2.7 Biovitro-cerâmicas

Apesar da alta capacidade dos vidros bioativos em propiciar a regeneração do tecido ósseo, algumas de suas propriedades mecânicas limitam o seu uso na engenharia de tecidos. Entre essas propriedades podemos destacar o seu baixo desempenho mecânico, a fratura concoidal (cortante) e a usinabilidade restrita. Com o intuito de reduzir esses problemas, surgiu a ideia da criação de vitro-cerâmicas a partir da cristalização controlada dos biovidros. Com isso, suas propriedades mecânicas seriam otimizadas (SIQUEIRA; ZANOTTO, 2011).

As vitro-cerâmicas são materiais policristalinos, inorgânicos e apresentam uma fase vítrea residual proveniente de um processo de cristalização controlada. A sua microestrutura pode ter diversas formas, as quais dependem da composição química e do processo de tratamento térmico. Esses materiais podem apresentar diferentes porcentagens para várias fases cristalinas, grãos de muito tamanhos e orientação aleatória ou não. Todas essas características afetam suas propriedades, abrangendo diversas aplicações, como o seu uso no tratamento e reparação do tecido ósseo. Algumas dessas propriedades estão listadas a seguir (HÖLAND; BEALL, 2012).

- Propriedades Químicas – Estabilidade química e capacidade de reabsorção, as quais dependem da natureza do cristal da matriz vítrea.
- Propriedades Biológicas – Alguns tipos têm dissolução parcial de cálcio e fósforo ao serem introduzidos em meio biológico. Ocorre uma ligação química rápida e duradora em uma interface composta de apatita.
- Propriedades Mecânicas – Tensão de ruptura podem chegar perto de 500MPa. Tenacidade à fratura com valores próximos a $3\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

As biovitro-cerâmicas exibem fases cristalinas provenientes de um processo de tratamento térmico e, como consequência, suas propriedades mecânicas são

melhoradas. Além disso, são considerados estáveis pela menor solubilidade em comparação aos vidros (DAGUANO, 2011).

O primeiro biovitro-cerâmico (*Ceravital*[®]) foi desenvolvido na Alemanha, em 1973, sob liderança do pesquisador Brömer juntamente com seus colegas. Esse produto tinha como uma das fases presentes a apatita. Nos anos seguintes outros biovitro-cerâmicos foram elaborados, como o *Bioverit*[®] I, II e III e o A-W *Cerabone*[®] (DAGUANO, 2011).

Esse material é produzido a partir da sinterização de pós finas das suas matérias-primas. Ao alterar a temperatura do tratamento térmico, diferentes fases cristalinas podem ser obtidas e com isso propriedades mecânicas distintas. Quando implantados, as biovitro-cerâmicas aderem ao tecido ósseo de tal maneira que, em testes de resistência, a fratura ocorre no osso ou no material e não na interface formada. Sendo isso um diferencial em relação a outros materiais bioativos (DAGUANO, 2011).

Alguns estudos feitos no Brasil também obtiveram resultados interessantes e com grande destaque internacional. Um desses produtos de maior evidência é o *Biossilicato*[®]. Desenvolvido em 2003 durante os anos de mestrado do pesquisador Christian Ravagnani, o *Biossilicato*[®] exibe propriedades mecânicas diferentes dos biovidros. Em sua forma particulada, não mostra arestas cortantes. Já no formato monolítico, sua tenacidade é mais elevada, além da melhor usinabilidade. Uma das suas maiores diferenças para as demais biovitro-cerâmicas está relacionada a cristalinidade. Com valores próximos a 100%, seu índice de bioatividade é alto e seu módulo de elasticidade é semelhante ao do osso cortical (SIQUEIRA; ZANOTTO, 2011).

2.8 Mecanismo de formação da apatita

Os biomateriais, principalmente os biovidros, apresentam sinais morfológicos e bioquímicos que orientam a interação celular, parte essencial do processo de regeneração. Essas reações químicas na superfície do biomaterial possibilita a formação de uma camada de hidroxiapatita carbonatada (HCA), a qual tem forte ligação com o tecido hospedeiro (ISLAM et al., 2017). A sequência dessas reações são: lixiviação, dissolução e precipitação. Esses processos foram proposto por Hench

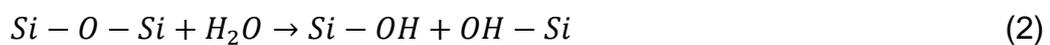
e Andersson (2013) e visam elucidar como essa camada de HCA é formada nas superfícies dos biovidros (DAGUANO, 2011; HENCH; ANDERSSON, 2013):

- I. Troca rápida de íons alcalinos como Na^+ e Ca^{2+} da superfície do material com H^+ ou H_3O^+ da solução:



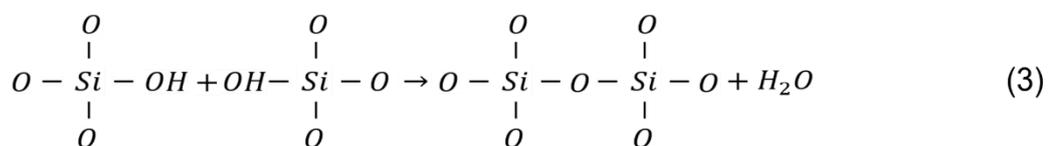
Etapa controlada pela difusão e depende do tempo do pela função $t^{-1/2}$;

- II. Sílica solúvel do vidro é perdida para a solução na forma $\text{Si}(\text{OH})_4$. Ocorre decorrente da quebra das ligações $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ (dissolução da sílica) por ataque de íons de hidroxila (OH^-), gerando $\text{Si}-\text{OH}$ (Silanol) na superfície do vidro:



Etapa controlada pela reação interfacial dependente do tempo diretamente;

- III. Condensação e repolimerização de uma camada rica em SiO_2 na superfície empobrecida de íons alcalinos e cátions alcalino-terrosos:



A aceleração dessa etapa pode ocorrer por íons de Ca^{2+} e PO_4^{3-} presentes na solução;

- IV. Migração dos grupos Ca^{2+} e PO_4^{3-} para a superfície, por meio da camada rica em SiO_2 . Forma-se um filme amorfo rico em $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ sobre essa camada pela incorporação de cálcio e fosfato solúveis da solução. Esse processo ocorre em poucos minutos para os biovidro. Já para as biovitro-cerâmicas esse processo pode levar semanas;
- V. A camada amorfa rica em $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ é cristalizada através da incorporação dos ânions de OH^- e CO_3^{2-} da solução, formando a HCA;
- VI. Algumas proteínas específicas são adsorvidas na camada SiO_2 -HCA;
- VII. Ação de macrófagos;
- VIII. Adesão e diferenciação celular;

IX. Formação de matriz extracelular;

X. Mineralização da matriz.

Nas cinco etapas iniciais, não há a necessidade da presença de tecidos e sua ocorrência é rápida. Sua única dependência será da composição do vidro. As etapas posteriores ocorrem pela interação do biovidro com o tecido. A figura 4 detalha as cinco primeiras etapas.

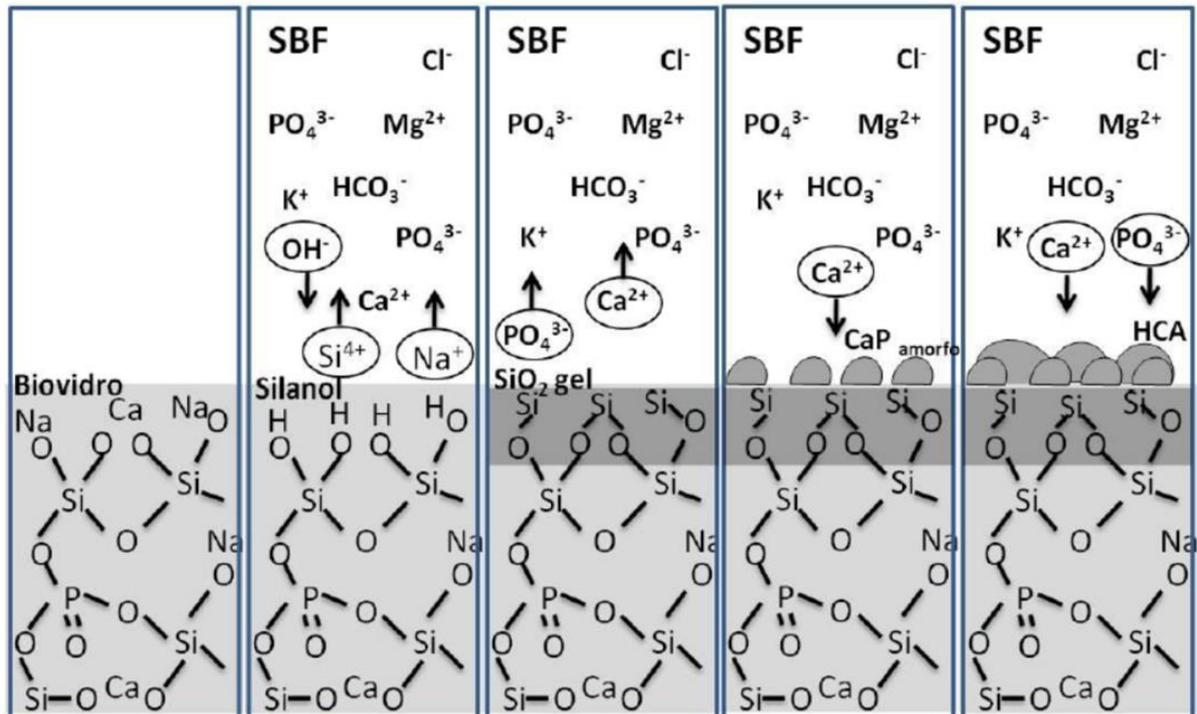


Figura 4 – Ilustração de como a camada de HCA é formada na superfície de biovidros submersos em SBF.

Fonte: DAGUANO, 2011

2.9 Bioatividade

Verificar a bioatividade de um concorrente a biomaterial é uma das primeiras etapas de avaliação. Com isso podemos verificar se ocorre algum tipo de reação essencial para que ocorra a ligação osso-implante. Nos primeiros estudos, só era possível verificar a bioatividade utilizando animais. Isso era feito com a implantação dos materiais nos ossos, os quais eram mantidos por um certo período (Teste *In Vivo*). Em seguida era necessário verificar a eficácia do material e para isso era necessário sacrificar as cobaias e retirar parte do osso com o implante e fazer as análises

necessárias. Muitas vezes os materiais não apresentavam a biocompatibilidade necessário, fazendo com que o sacrifício desses animais tenham sido em vão.

Com isso em mente, Kokubo e Takadama (2006) propuseram que, para haver ligação entre o osso e o material, uma camada de apatita deve surgir no implante e isso pode ser reproduzido em um fluido corpóreo simulado (SBF). Esse fluido supersaturado apresenta concentrações iônicas similar ao plasma sanguíneo humano. Então pode-se verificar a bioatividade de um material utilizando o SBF como um dos testes.

Utilizando o biovidro 45S5 como padrão, Kokubo et al. (1990) e Filgueiras et al. (1993) confirmaram a formação de apatita em sua superfície após imersão no SBF. Uma análise mais detalhada dessa camada, utilizando algumas técnicas como a Difração de Raios X (DRX) e a Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), observou-se a similaridade com o osso em relação a sua composição e estrutura (KOKUBO; TAKADAMA, 2006). Ao considerar os resultados encontrados, em 1991, foi proposto que o principal requisito para um material se ligar ao tecido ósseo é a formação de uma camada de apatita, a qual pode ser reproduzida testando o material em SBF (KOKUBO; TAKADAMA, 2006).

Diferentes métodos de produção do SBF foram desenvolvidos ao longo dos anos. Cada qual com sua característica, mas todas as soluções apresentam concentrações de íons semelhantes ao plasma sanguíneo. As primeiras tentativas apresentavam excesso de Cl^- e falta de HCO_3^- pela quantidade de reagentes utilizado. Uma correção foi feita por Oyane *et al.* (2003) (r-SBF), alterando as concentrações de Cl^- e HCO_3^- , contudo a chance de precipitação era muito maior (OYANE et al., 2003). Outra proposta foi feita por Takadama *et al.* (2004) (n-SBF) (TAKADAMA et al., 2004), o qual apresenta uma redução na concentração de Cl^- e mantendo a quantidade de HCO_3^- . Por fim, o método mais utilizado é a forma corrigida do SBF (c-SBF), devido a sua estabilidade e facilidade de reprodução. Na tabela 3 é possível observar as diferenças entre as concentrações iônicas dos diferentes meios e do plasma sanguíneo.

Tabela 3 - Concentração iônica dos SBFs e do plasma sanguíneo.

	Concentração iônica (mM)							
	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻
Plasma Sanguíneo	142,0	5,0	1,5	2,5	103,0	27,0	1,0	0,5
SBF Original	142,0	5,0	1,5	2,5	148,8	4,2	1,0	0
SBF Corrigido (c-SBF)	142,0	5,0	1,5	2,5	147,8	4,2	1,0	0,5
SBF Revisado (r-SBF)	142,0	5,0	1,5	2,5	103,0	27,0	1,0	0,5
Novo SBF (n-SBF)	142,0	5,0	1,5	2,5	103,0	4,2	1,0	0,5

Fonte: KOKUBO; TAKADAMA, 2006 (Adaptado pelo autor).

2.9.1 Tecido ósseo e suas características

O tecido ósseo é originário de um tecido embrionário chamado mesenquimais que é caracterizado por possuir células com prolongamentos citoplasmáticos. Sua função é de suporte para partes moles, proteção aos órgãos vitais (caixas cranianas e torácicas), alojamento e proteção da medula óssea e apoio aos músculos esquelético (HENCH, 1991).

Há um equilíbrio dinâmico entre os constituintes do osso, pois há células morrendo e sendo repostas, além disso, a fase mineral e o colágeno estão sempre sendo reabsorvidos e depositados. Com isso, é possível a manutenção da forma e volume dos ossos, esse processo é chamado de remodelamento ósseo. Setenta por cento do peso do osso é representado pela fase mineral, sendo basicamente cristais de apatita. Nos ossos estão o maior reservatório de cálcio do corpo humano, portanto, além das funções básicas já faladas, ele desempenha um papel no metabolismo através da realização de trocas de minerais com o sangue. Outra função que o osso tem é servir como filtro para diferentes íons gerados no sangue, que podem substituir

íons de cálcio ou incorporados à rede dos cristais de apatita ou aderidos à matriz orgânica (HENCH, 1991).

O osso é um tecido vivo em constante metabolismo e constituído por células (osteócitos, osteoblastos e osteoclastos), fibras colágenas e substância fundamental. Do equilíbrio entre a atividade destas células é que resulta o processo de destruição e remodelação óssea (JUNQUEIRA; CARNEIRO, 2017). A figura 5 mostra em detalhes a estrutura interna de um osso longo.

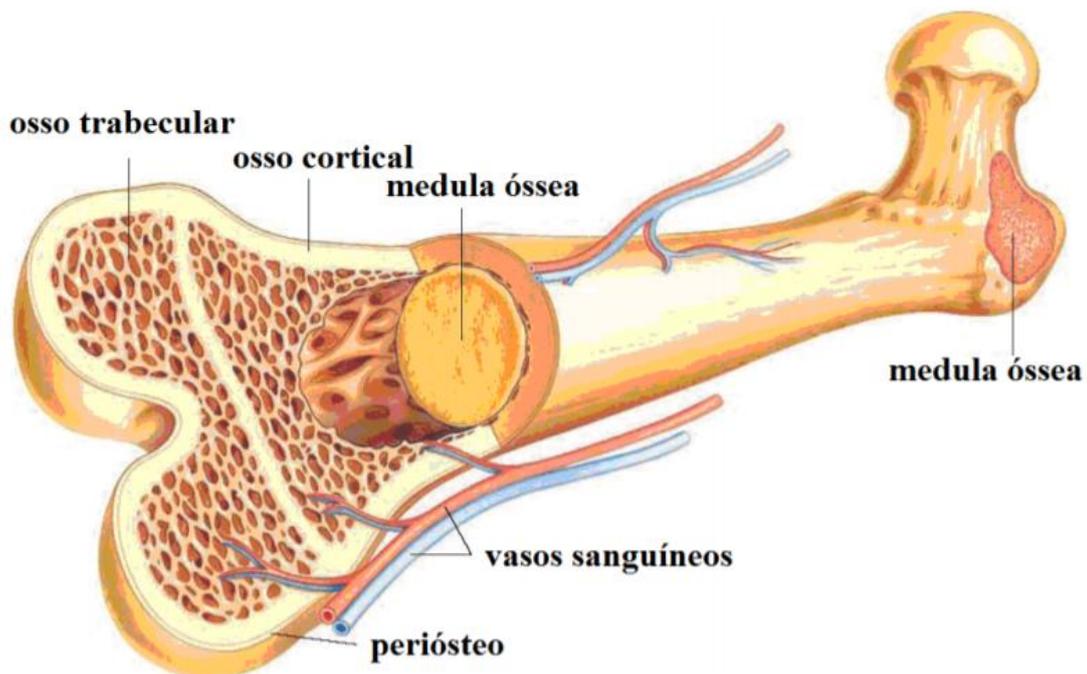


Figura 5 – Representação da estrutura interna de um osso longo.

Fonte: LÚCIO, 2008.

2.9.2 Osteointegração

Osteointegração é definida como sendo a ligação direta, estrutural e funcional entre o osso ordenado vivo e a superfície de um implante sujeito a cargas funcionais (BRANEMARK, 1985). A figura 6 mostra como ocorre a migração das células do osso para a superfície do implante através da migração celular.

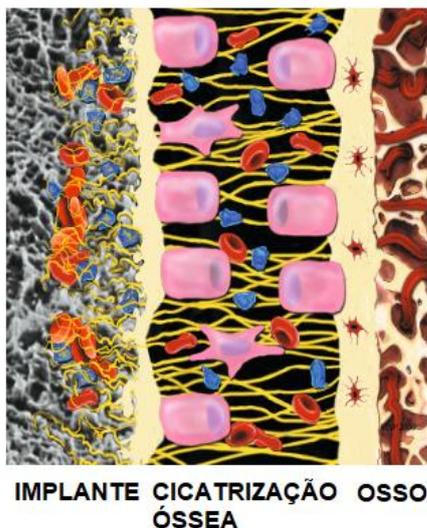


Figura 6 – Esquema ilustrativo da região de cicatrização óssea do tecido ósseo em torno do implante.

Fonte: DENTAL MAGAZIN, 2013 (Adaptado pelo autor).

Para a osseointegração, a topografia e a rugosidade da superfície são extremamente importantes. A rugosidade da superfície tem influência direta no ancoramento das células ósseas e, por consequência, na sua proliferação no material. A largura, profundidade e a quantidade de sulcos são fatores determinantes para uma reação positiva e orientação das células no substrato (BARRÈRE et al., 1999). Quando a superfície do implante é rugosa a aderência das células ósseas é facilitada (DORLAND, 2011).

O sangue é o primeiro tecido a entrar em contato com o implante, cujo volume envolvendo o implante varia em função da geometria do implante. Através de uma série de eventos biológicos, há a formação de coágulo sanguíneo em sua superfície antes da regeneração óssea. Algumas áreas comprimirão o tecido ósseo enquanto outras estarão em contato com o sangue e uma variedade de células. Essa característica aponta para o fato de haver várias interfaces com o implante (SHIU et al., 2014).

A rugosidade tem fundamental importância nos primeiros estágios da vascularização do tecido, que se forma em torno do implante, imediatamente após a cirurgia. Ela é responsável pelo parâmetro de migração, alinhamento, orientação, adesão, crescimento das proteínas e das funções celulares (BORSARI et al., 2005).

A superfície do biomaterial estará coberta com uma mistura de lipídios, açúcares, íons e proteínas específicos para a composição química, topografia e a densidade de carga do substrato. As características da superfície irão determinar quais moléculas irão absorver, pois elas têm influência direta no recrutamento, ancoragem, proliferação e diferenciação das células. Para que a ancoragem ocorra é necessário a presença de proteínas de ligação específica, enquanto a proliferação e a diferenciação necessitam da presença de fatores de crescimento e citosinas (BORSARI et al., 2005).

Há dois fenômenos diferentes pelos quais o osso pode se ligar a superfície do implante. Na primeira, chamada osteogênese à distância, forma-se um osso novo na superfície do local implantado. As superfícies ósseas que já existem fornecem muitas células osteogênicas e estabelecem uma nova matriz. À medida que esse processo continua, as células invadem o próprio implante até ele ficar cercado pela nova formação óssea. O segundo fenômeno, osteogênese de contato, osso novo forma-se primeiro na superfície do implante. Como, a priori, nenhum osso estava presente na superfície do implante após a implantação, a superfície do implante deve ser colonizada pela população de células osteogênicas antes do início da formação da matriz óssea

Para que o implante seja fixado com sucesso, o osso ao redor deve ser mecanicamente estável. A estabilidade primária é definida como a ancoragem mecânica imediatamente após a inserção do implante, entre as superfícies de contato do implante e do osso. A densidade óssea é diretamente proporcional a estabilidade primária, portanto, quando maior uma, maior será a outra. A estabilidade secundária se refere a formação de um novo osso ao redor do implante. Conforme esse novo osso que recobrirá o implante é formado, a estabilidade primária é substituída pela secundária (MENASSA; NGUYEN, 2018).

No osso trabecular, a estabilidade secundária começa com a formação do coágulo sanguíneo, o qual preenche os espaços entre o osso e o implante. O fibrinogênio presente no sangue é ligado ao implante. Isso leva a adsorção referencial de plaquetas na superfície do implante e sua imediata degranulação, atraindo células indiferenciadas para o local. Uma rede de fibrina é formada, seguida pela angiogênese, que deixa as células mesenquimais indiferenciadas chegarem ao local,

fornecendo células e nutrição celular adequadas para a osteogênese (MENASSA; NGUYEN, 2018).

Conforme as células migram até a superfície do implante, uma tensão é exercida por elas nas fibras, o que causa uma retração. Nesse momento, a osteogênese pode ser dividida em dois tipos, caso consiga resistir ou não a força. No primeiro tipo, chamado osteogênese em contato, as células vão diretamente à superfície do implante, reconhecendo-a como estável, e começam a se diferenciar em osteoblastos que produzem osso trabecular. No segundo tipo, denominado osteogênese à distância, as células iniciam a fixação pela superfície mais estável, longe do implante e movem-se até ele. Esse tipo de osteogênese é um processo mais lento e cria uma concha óssea (MENASSA; NGUYEN, 2018).

Quando a superfície do implantes é rugosa há maior retenção para as fibras quando comparado aos implantes com superfície lisa, isso permite a osteogênese de contato em vez da osteogênese à distância (MENASSA; NGUYEN, 2018).

Para o sucesso da cirurgia, um dos principais fatores é a integridade da interface osso-implante. Isso é, boa ligação e transferência de tensões adequadas na interface. O nível e distribuição de tensões, reações teciduais, remodelamento, trauma e cirurgia, e movimento relativo entre o osso e o implante são alguns elementos que contribuem para a integridade da interface (KOHN; DUCHEYNE, 2006).

O estudo desses fatores abrange diferentes áreas de conhecimento como materiais e superfície, engenharia química e mecânica, e aspectos biológicos. Dentre os elementos responsáveis pela obtenção de resultados satisfatórios em uma cirurgia de implante, pode-se citar (KOHN; DUCHEYNE, 2006):

- Seleção do material do implante;
- Propriedades mecânicas do recobrimento;
- Mecanismo de ligação do tecido ao implante;
- O estado superficial do material e/ou recobrimento;
- Adesão do recobrimento ao implante;
- Tamanho, forma e distribuição da porosidade superficial;

- Viabilidade e propriedades mecânicas do tecido circunvizinho;
- Estabilidade inicial e estímulo ao tecido que está se formando;
- Propriedades elásticas do substrato e do tecido;
- Tipo de carregamento;
- Geometria do implante;
- Resposta biológica do material.

Para ocorrer efeito negativo sobre as células, o metal deve ser ionizado. Alguns metais se ionizam com maior facilidade, como o titânio, ocorrendo a formação de um filme estável de óxido. Os metais preciosos são inadequados porque são muito dúcteis e podem conter metais tóxicos. A tendência à ionização não corresponde totalmente com a citotoxicidade porque o padrão de resposta celular a metais varia dependendo do tipo de íon e do filme passivo sobre a superfície do metal.

2.10 O estado da arte

O estudo dos biomateriais apresenta uma enorme variação de ideias que podem ser testadas visando a alteração de diferentes características e propriedades dos materiais originais. Muitos pesquisadores visam alterar a composição, a camada superficial ou utilizar diferentes técnicas para chegar em propriedades melhores, que, por fim, melhorarão o processo de recuperação dos pacientes. A busca por inovação é sempre bem-vinda, pois é dessa maneira que a ciência evolui e contribui para melhorar a sociedade.

Uma pesquisa muito interessante sobre alterar a composição química de um biomaterial para obter novas propriedades é do João Henrique Lopes (2015). Em seu estudo, Lopes utilizou o Nióbio como parte da composição para obter um derivado do biovidro 45S5. Além disso, foi verificado que mudanças poderiam ocorrer na estrutura e na bioatividade ao modificar a superfície do biovidro com Ca^{+2} .

Na primeira situação, Lopes alterou a composição química do biovidro 45S5 (46,1 SiO_2 ; 26,9 CaO ; 24,4 Na_2O ; 2,6% P_2O_5 em % molar) ao substituir a concentração de P_2O_5 de 1,3 e 2,6% por Nb_2O_5 . Outra substituição feita foi de 1, 2,5 e 5% de SiO_2 pelo mesmo óxido. Com isso ele obteve duas diferentes séries de vidros. Através do DRX, concluiu-se que a fase cristalina mais destacada foi a NaNbO_3 . Além disso, pela técnica de Fluorescência de Raios X (FRX), observou-se

que a composição das amostras feitas apresentou uma composição semelhante ao biovidro 45S5 utilizado como padrão, e se aproximaram dos valores nominais determinados. Um ensaio importante considerado por Lopes foi a densidade das amostras, o qual foi medido pelo método de Arquimedes. Ele afirma que para sistemas complexos, como os vidros, essa é uma caracterização muito relevante, pois é uma propriedade aditiva a qual depende somente dos óxidos que o compõe.

Após diversas análises e ensaios, Lopes concluiu que mesmo pequenas modificações na composição química do biovidro 45S5 já acarretam grandes alterações em suas propriedades, principalmente na velocidade e quantidade de íons lixiviados. Verificou-se que nos testes *in vivo* não houve inflamação, demonstrando a biocompatibilidade do material. A bioatividade apresentou um incremento, pois ocorreu mais estímulo para a formação de osso cortical e esponjoso. Mesmo que não seja possível afirmar que essas mudanças ocorreram efetivamente por causa da adição de Nb_2O_5 , pode-se considerar um marco para estudos mais aprofundados em relação a esse material.

Em seu outro estudo, Lopes alterou a superfície do biovidro 45S5 com íons de cálcio. Isso foi feito ao imergir o material em uma mistura fundida de $70\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-}30\text{NaNO}_3$ (% de mol) em um forno sob atmosfera de N_2 . O autor observou que a nova superfície é altamente reativa no ponto de vista da lixiviação de íons da matriz vítrea, além da formação e cristalização de fosfato de cálcio nos testes *in vitro* (SBF). Como no primeiro experimento, ainda é uma ideia inicial que precisa de estudos futuros para melhor compreensão das mudanças (LOPES, 2015).

O estudo feito pela pesquisadora Juliana Daguano (2011) trata da análise do efeito de diferentes graus de cristalização dos vitro-cerâmicos bioativos no desempenho mecânico e na bioatividade. Como resultado obtido, Daguano observou que aumentando o grau de cristalização há melhoria nas propriedades mecânicas como a dureza, tenacidade à fratura e módulo de fratura. Isso ocorre pelo aumento gradativo da temperatura do tratamento térmico, sendo a temperatura limite de 975°C , após esse valor, as propriedades são prejudicadas. Como esperado, o teste toxicológico não apresentou problemas, demonstrando que o material pode ser aplicado em meio biológico. A bioatividade apresentou uma melhora, com a formação de HCA em menos de 24 horas. Daguano acredita que esse comportamento é resultado da presença da fase cristalina whitlockite ou $\beta\text{-TCMP}$ (DAGUANO, 2011).

No artigo publicado pelas pesquisadoras Liga Berzina-Cimdina e Natalija Borodajenko (2012), há um estudo detalhado de como utilizar a técnica de FTIR para analisar a presença do fosfato de cálcio nas amostras. Nesse estudo, as pesquisadoras fizeram amostras baseadas no Ca/P e verificaram os grupos químicos do fosfato de cálcio, as mudanças que ocorrem alternando alguns parâmetros de síntese e tratamentos térmicos. Elas afirmam que as formas do fosfato de cálcio são determinadas pela proporção entre o cálcio e o fósforo. O espectro do grupo PO_4^{3-} foi observado nas seguintes bandas de absorção: 472cm^{-1} , 570cm^{-1} , 602cm^{-1} , 963cm^{-1} , e de 1000 a 1140cm^{-1} . Outros espectros detalhados são referentes ao grupo OH (631cm^{-1} e 3570cm^{-1}).

3 Objetivo

Esse trabalho tem como objetivo principal o estudo da viabilidade de desenvolver um biovidro ou biovitro-cerâmico utilizando como parte de sua composição química vidros reciclados.

3.1 Objetivos específicos

Para atingir este objetivo, tem-se como metas específicas as seguintes etapas:

- A. Preparar biovidros ou biovitro-cerâmicos com material reciclado em diferentes proporções;
- B. Verificar se a estrutura e composição química obtidas nas amostras são similares ao biovidro comercial;
- C. Avaliar as mudanças antes e após a sinterização;
- D. Estudar a bioatividade das amostras desenvolvidas.

4 Limitações no trabalho de pesquisa

A investigação científica desse trabalho encontrou algumas limitações, como as seguintes:

- Não foi possível obter um biovidro pelo método de fusão, pois não havia a possibilidade de o forno atingir altas temperaturas por longos períodos;
- A aquisição de um cadinho de platina foi inviável;
- Indisponibilidade dos seguintes equipamentos: Microscópio eletrônico de varredura (MEV) e a análise termogravimétrica (TGA).
- Análise granulométrica foi irrealizável pela consistência do pó. Ele era muito fino e não passaria pela peneira. A granulometria à laser não estava disponível;
- Não havia à disposição a técnica de picnometria com gás hélio.

5 Materiais e métodos

Os procedimentos feitos durante as etapas de preparação e caracterização das amostras estão descritos neste capítulo. O fluxograma que resume e detalha as rotas utilizadas para elaboração desse projeto, está apresentado na figura 7.

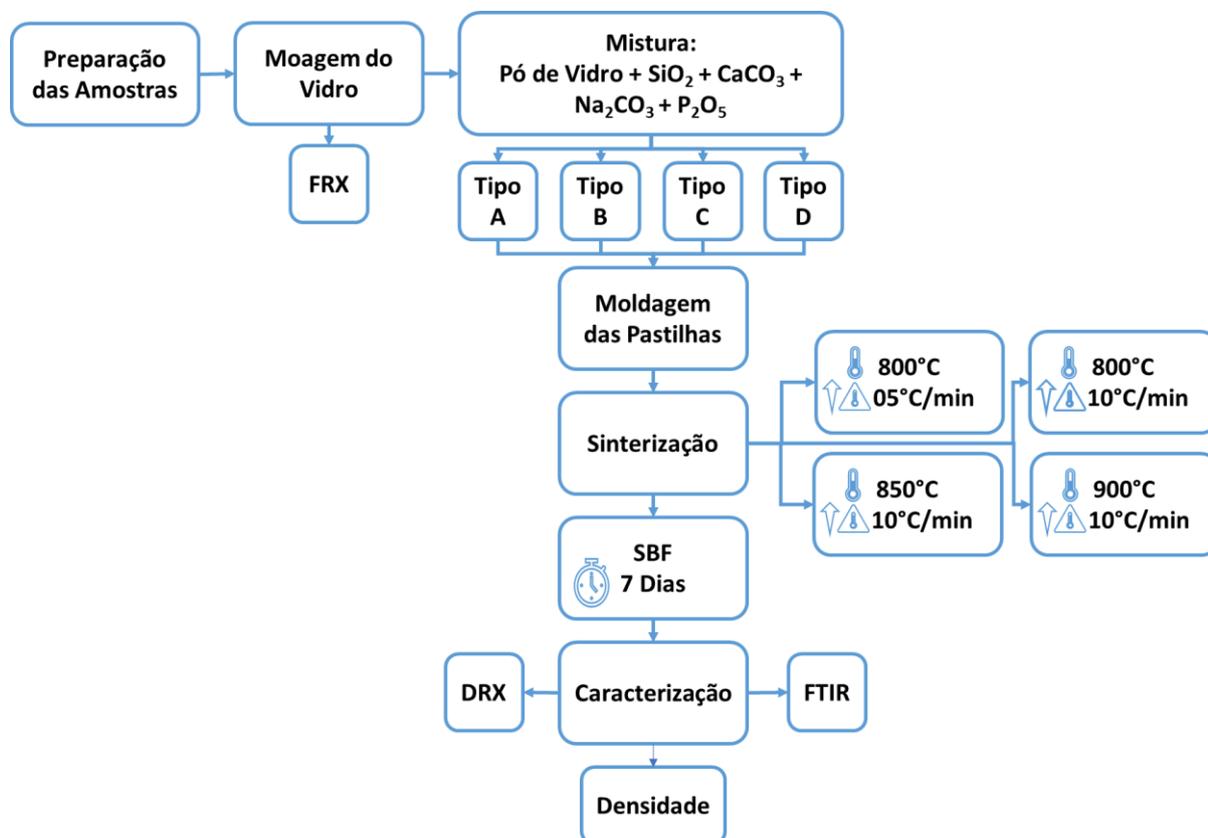


Figura 7 – Fluxograma das atividades desenvolvidas.

5.1 Materiais

O vidro plano, utilizado como base das amostras, foi doado pela empresa BlueGlass, situada em Curitiba. Esse material foi fornecido no formato de placas 600cm x 600cm. Além do vidro, os seguintes materiais foram usados para elaborar os biovidro-cerâmico: Dióxido de silício (SiO_2 – F.F. Comércio, Pureza: 99,9%), carbonato de cálcio (CaCO_3 – Êxodo Científica, Pureza: 98,0%), carbonato de sódio (Na_2CO_3 – Dinâmica, Pureza: 99,5%) e pentóxido de fósforo (P_2O_5 – Êxodo Científica, Pureza: 99,5%).

Já para o preparo do SBF, os seguintes reagentes foram utilizados: Água deionizada, água destilada, cloreto de sódio (NaCl – Êxodo Científica, Pureza: 99,0%), bicarbonato de sódio (NaHCO_3 – Dinâmica, Pureza: 99,7%), cloreto de

potássio (KCl – Dinâmica, Pureza: 99,0%), fosfato de potássio (K_2HPO_4 – Êxodo Científica, Pureza: 98,0%), cloreto de magnésio ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$ – Êxodo Científica, Pureza: 99,0%), ácido clorídrico (HCl – Synth, Pureza: 37%), cloreto de cálcio ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$ – Dinâmica, Pureza: 99,0%), sulfato de sódio (Na_2SO_4 – Dinâmica, Pureza: 99,0%) e tris (hidroximetil)amino metano ($NH_2C(CH_2OH)_3$ – Dinâmica, Pureza: 99,8%).

5.2 Preparação das amostras

A preparação das amostras começa pela transformação das placas de vidro plano em pó, assim é possível fazer as misturas necessárias para chegar na composição desejada. Primeiro as placas foram quebradas manualmente, obtendo lascas de diversos tamanhos, posteriormente, uma determinada quantidade dessas lascas foi adicionada a um jarro com esferas de alumina com dois diâmetros distintos: de 20 e 40mm. Essas lascas foram moídas em um moinho de bolas do tipo periquito, com capacidade de dois jarros. Os jarros foram enchidos com 50% de sua capacidade com as esferas, 25% com as lascas e o restante era espaço livre, conforme a figura 8. A rotação utilizada no moinho de bolas foi de 300rpm durante 10min, por 2 vezes. Com isso, o vidro foi particularizado, virando pó fino com um aspecto de talco.

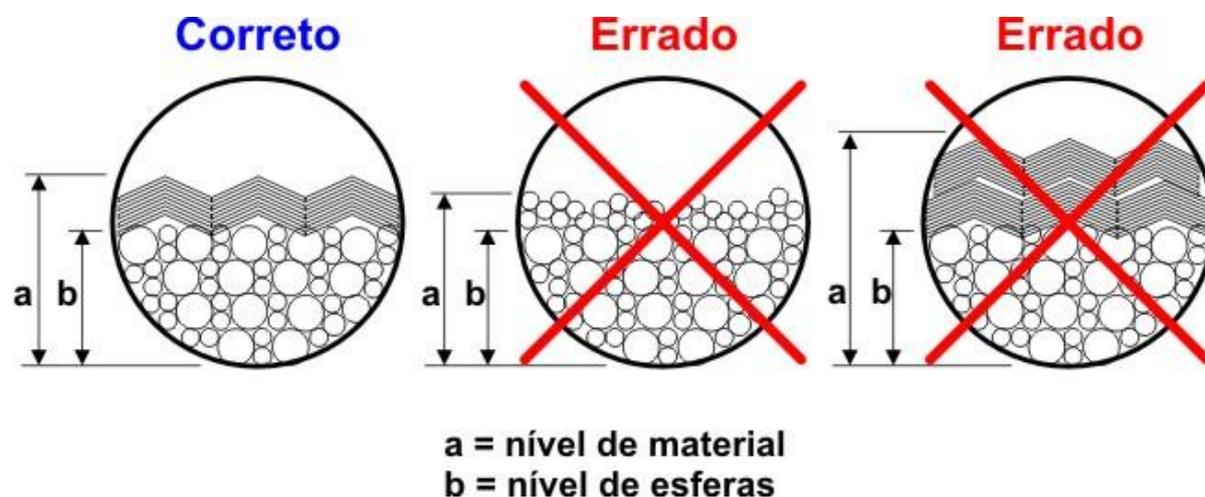


Figura 8 – Ilustração demonstrando a quantidade correta de material e esferas em um moinho

Fonte: BRISTOT MENEGON, 1996.

Com o pó de vidro, foi possível descobrir a sua composição pela técnica de fluorescência de raios X (FRX). Com essa informação, foi possível calcular a quantidade de material necessária para cada tipo de mistura. O objetivo das misturas

é chegar na composição próxima ao biovidro 45S5, ou seja, 45% SiO_2 , 24,5% CaO , 24,5% Na_2O e 6% P_2O_5 . Foram elaboradas quatro diferentes misturas, variando a quantidade de pó de vidro e dos óxidos (P_2O_5) e carbonatos (CaCO_3 e Na_2CO_3). As porcentagens consideradas foram: 90% de pó de vidro e 10% de óxidos/carbonatos (Amostras do tipo A), 80% de pó de vidro e 20% de óxidos/carbonatos (Amostras do tipo B), 70% de pó de vidro e 30% de óxidos/carbonatos (Amostras do tipo C) e, por fim, 60% de pó de vidro e 40% de óxidos/carbonatos (Amostras do tipo D). Os cálculos feitos para chegar na quantidade necessária de cada material, visando a composição desejada, estão detalhados no apêndice A. Esses cálculos foram feitos para a fabricação de aproximadamente 1 g de biovitro-cerâmico, ou seja, para cada amostra foi feita a pesagem de cada material.

Os materiais separados foram adicionados em um tubo e foram manualmente misturados a fim de homogeneizar a mistura. Isso se deu por 5 minutos a cada nova amostra. Sempre entre as misturas, o equipamento foi limpo, para que não houvesse contaminação e a precisão fosse a melhor possível.

Para fazer as pastilhas foi utilizado um molde cilíndrico com 10cm de diâmetro e uma prensa hidráulica com uma pressão de 300MPa ou aproximadamente 2,3ton por 5min. Cada uma das 16 amostras feitas utilizaram aproximadamente 1g da mistura de pós de um determinado tipo. Assim, para cada tipo foram feitas 4 pastilhas. Antes do processo de sinterização, cada pastilha foi pesada e seu peso anotado.

As amostras foram separadas em 4 grupos diferentes, contendo uma pastilha de cada padrão. Cada grupo foi sinterizado em um forno (Marca: INTI, Modelo: FL-1300) com uma determinada taxa de aquecimento e uma determinada temperatura, contudo, todas elas permaneceram por 30min na temperatura final. A tabela 4 detalha os parâmetros utilizados, assim como a nomenclatura que cada pastilha recebeu.

Tabela 4 – Parâmetros de forno utilizados em cada amostra.

Nomenclatura	Temperatura (°C)	Taxa de Aquecimento (°C/min)	Tempo (min)
A800-05			
B800-05	800	05	30
C800-05			
D800-05			
A800-10			
B800-10	800	10	30
C800-10			
D800-10			
A850-10			
B800-10	850	10	30
C850-10			
D850-10			
A900-10			
B900-10	900	10	30
C900-10			
D900-10			

Todas as amostras foram resfriadas dentro do forno e retiradas somente na manhã do dia seguinte. Logo após a sinterização, todas as pastilhas foram novamente pesadas. Com isso, pode-se verificar o quanto de massa foi perdido durante o processo.

5.3 Densidade pelo método de Arquimedes

Para verificar a densidade dos materiais, foi escolhido o método de Arquimedes para um corpo poroso. Esse método consiste em calcular a densidade das amostras utilizando diferentes tipos de massa. A primeira consiste na massa das amostras secas (m_C^P), a próxima é a massa das peças úmidas (m_U), ou seja, elas foram emergidas em água destilada por um tempo e feito a medição da massa. Por fim, foi calculado a massa aparente (m_{AP}^P). Para essa última, amarrou-se um fio em um bastão de vidro e na ponta do fio foram amarradas as amostras, uma a uma. Um béquer de vidro com água destilada foi colocado dentro da balança de precisão e sua tara foi zerada. Para a temperatura da água de 14°C, sua densidade (d_L) é 0,9993g/cm³. A amostra foi, então, submersa na água contida neste béquer, e o valor coletado na balança representa a massa aparente (m_{AP}^P) da pastilha. Agora para calcular a densidade (d_C^P), basta substituir os valores na equação abaixo.

$$d_C^P = \left(\frac{m_C^P}{m_U - m_{AP}^P} \right) \times d_L \quad (4)$$

5.4 Preparação da solução Simuladora do Fluido Corporal e imersão

Com todas as amostras sinterizadas, faz-se necessário verificar a sua biocompatibilidade. Para isso é necessário elaborar a solução simuladora do fluido corporal (SBF). O método utilizado foi desenvolvido por Kokubo (2006) e sua preparação detalhada está descrita no decorrer desse capítulo. Seguiu-se rigorosamente todas as etapas do processo, controlando principalmente a temperatura e o pH da solução.

O processo para elaborar o SBF é simples, porém deve-se atentar aos detalhes, quantidades e meios de adicionar cada componente. Como ela é uma solução supersaturada, a precipitação de algum componente pode ocorrer caso não tenha o cuidado e controle necessários. Caso, durante alguma etapa, a solução deixe de ser transparente ou algo seja precipitado, o processo deve ser encerrado, a solução descartada e, após limpeza, deve ser reiniciado. A ordem e a quantidade de cada reagente do SBF estão contidos na tabela 5. Os valores indicados na tabela abaixo são para a fabricação de 1000 ml de SBF. Esse procedimento foi introduzido por Kokubo e Takadama e é regulado pela norma da ABNT NBR ISO 23317-2017, a qual segue exatamente os mesmos passos e procedimentos.

Tabela 5 - Ordem e quantidade de cada reagente para elaboração de 1000 ml de SBF

Ordem	Reagente	Quantidade
1	NaCl	8,035g
2	NaHCO ₃	0,355g
3	KCl	0,225g
4	K ₂ HPO ₄ .3H ₂ O	0,231g
5	MgCl ₂ .6H ₂ O	0,311g
6	1,0 _M HCl	39ml
7	CaCl ₂	0,292g
8	Na ₂ SO ₄	0,072g
9	Tris ((HOCH ₂) ₃ CNH ₂)	6,118g
10	1,0 _M HCl	0 – 5ml

Fonte: KOKUBO; TAKADAMA, 2006 (Adaptado pelo autor).

Segundo a norma da ABNT NBR ISO 23317-2017, o processo começa com um béquer de plástico de 1000 ml, pois um béquer de vidro pode estimular a nucleação da apatita na superfície do vidro (KOKUBO; TAKADAMA, 2006), no qual é colocado 700 ml de água destilada e deionizada. Um agitador magnético é colocado para que ocorra a dissolução completa dos reagentes da solução. Cobre-se o béquer com um filme plástico, deixando espaços para o pHmetro e para o termômetro, pois o controle do pH e da temperatura serão extremamente importantes, além de um local para adicionar os reagentes.

O béquer com a água deve ser aquecido até $36,5 \pm 1,5$ °C, sobre agitação constante. Os reagentes devem ser dissolvidos na ordem de 1 até 8. O próximo só deve ser adicionado após dissolução completa do anterior. Caso o volume, após a adição dos 8 reagentes, seja menor que 900 ml, deve-se completar a solução até esse valor com água destilada e deionizada.

Nessa etapa, a solução deve estar com a temperatura de $36,5 \pm 1,5$ °C e com o pH de $2,0 \pm 1,0$. Aos poucos, o Tris deve ser adicionado na solução, sempre observando o pH e com um pequeno intervalo de tempo entre cada adição, para que o pH estabilize e todo o reagente seja dissolvido. Assim que o pH chegar a $7,30 \pm 0,05$, deve-se certificar que a temperatura seja $36,5 \pm 0,5$ °C. Nessa temperatura, o Tris deve ser adicionado até que o pH seja $7,45 \pm 0,01$.

Em seguida, o 1M HCl é adicionado com um conta-gotas para baixar o pH até $7,42 \pm 0,01$. Com a quantidade de Tris que sobrou, deve-se adicioná-lo aos poucos até o pH 7,45. Caso ainda haja Tris, deve-se alternar a adição de um pouco de HCl e do Tris até o segundo acabar. Nesse momento o pH deve ser 7,42 – 7,45. Aos poucos, coloca-se o HCl até baixar o pH para exatamente 7,4 e a temperatura de 36,5 °C.

Pode-se armazenar a solução em um pote plástico com tampa, com temperatura entre 5 e 10 °C e mantê-la na geladeira por no máximo 30 dias.

Com a solução pronta, amarrou-se cada uma das pastilhas em uma linha de poliamida. A ponta oposta foi colada no fundo da tampa dos potes de acrílico, de modo que as pastilhas não encostem no fundo do pote quando a tampa for fechada. Os potes têm capacidade de 15ml, contudo foram colocadas em cada um aproximadamente 10ml de SBF. A maneira que o material ficou armazenado nos potes com SBF está demonstrada na figura 9.



Figura 9 – Amostra imergida no SBF.

Os potes prontos e devidamente identificados foram organizados em uma travessa metálica e levados a uma estufa incubadora (Marca: Caltech, Modelo: DBO). A temperatura interna foi mantida à 36,7°C e as amostras permaneceram imersas na solução por 7 dias ininterruptos. Ao final dos 7 dias, todas as pastilhas foram retiradas

dos potes, lavadas delicadamente com água destilada e secas em um dessecador por 2 dias. Por fim, foram reservadas antes de serem preparadas para as caracterizações.

5.5 Caracterização das amostras

A primeira caracterização que se fez necessária foi à fluorescência de raios X (FRX) do pó de vidro. Com isso foi possível determinar a sua composição e elaborar os cálculos de proporção e cada matéria-prima necessária para fazer as diferentes misturas. O equipamento utilizado foi Shimadzu modelo XRF1800, com um passo de 20°/min para óxidos.

A etapa seguinte foi o envio das pastilhas após a sinterização para serem analisadas por DRX. A maioria das pastilhas permaneceram com o seu formato original, assim foi possível fazer as análises sem transformá-las em pó. Contudo, algumas sofreram pequenas mudanças, então foi retirado uma parte dessas amostras, as quais foram trituradas. O equipamento utilizado foi da marca Bruker, modelo D8 Advance. Como parâmetros foram utilizados a voltagem de 40kV, a corrente de 40mA, o tubo de cobre e o comprimento de onda de 1,5418Å.

Após a imersão no SBF, as amostras foram novamente levadas para uma nova análise no DRX. Dessa vez uma quantidade maior de pastilhas precisou ser moídas, pois não havia uma superfície plana o suficiente para executar a análise. Isso se deve ao fato que, em algumas amostras, ocorreu um pouco de degradação. Os difratogramas foram plotados através do programa computacional.

Por fim, a última análise feita foi FTIR. O equipamento é da marca Shimadzu, modelo IRPrestige-21. A análise foi realizada em absorvância de 400 a 4000cm⁻¹, 32scans e resolução 4.0. Essa caracterização foi feita no material após a imersão no SBF. Todas as amostras foram transformadas em pó para que houvesse uma melhor precisão do equipamento, já que não havia muitas superfícies planas nos materiais. Os gráficos resultantes dessa análise foram elaborados em um programa de computador.

6 Resultados e Discussão

A primeira caracterização necessária foi fazer o FRX do vidro utilizado como base para as amostras. A partir desses valores, foram feitos os cálculos para determinar as quantidades dos demais componentes necessários, para chegar na composição desejada (45% SiO₂, 24,5% CaO, 24,5% Na₂O e 6% P₂O₅). O resultado encontrado pela análise de FRX é apresentado na tabela 6 abaixo.

Tabela 6 – Composição química do vidro obtido por FRX.

Composição	Quantidade (%)
SiO ₂	50,340
CaO	19,793
Na ₂ O	17,569
MgO	8,534
Al ₂ O ₃	1,253
Fe ₂ O ₃	1,115
SO ₃	0,908
K ₂ O	0,488

Com esses resultados, vemos que esse tipo de vidro apresenta 3 componentes presentes no biovidro 45S5, que são o SiO₂, o CaO e o Na₂O e suas quantidades são relativamente próximas a porcentagem desejada. O restante de aproximadamente 12%, representam uma parte menor do todo, e foram considerados como componentes que não influenciam na busca pela composição final pela sua menor concentração em relação aos outros compostos.

A figura 10 mostra o aspecto visual das pastilhas de todas as composições após a sinterização.



Figura 10 – Amostras após a sinterização.

Por uma análise visual, percebeu-se uma mudança nas amostras. Antes da sinterização, todas as amostras apresentavam uma tonalidade totalmente branca e com nenhum poro visível, ou seja, as amostras foram bem prensadas. Após a sinterização houve algumas mudanças visuais em todas as amostras, sendo algumas mais notáveis que outras. A tonalidade totalmente branca desapareceu em todas as amostras. Algumas apresentaram pontos mais escuros, como B800-05 e a B800-10. Em todas foi possível observar a abertura de poros em todo seu entrono, como na B900-10, na A850-10 e na D900-10. Em certas amostras surgiram algumas rachaduras na parte lateral. Mesmo com todas as mudanças, todas permaneceram com o formato original. A maioria dessas mudanças está ligada com transformação dos carbonatos em óxidos e, conseqüentemente, com a liberação de CO_2 .

A tabela 7 apresenta as massas antes e após a sinterização das amostras desenvolvidas. Observando as massas destas amostras, percebe-se que houve uma significativa redução de massa após a sinterização. A redução observada está detalhada como percentual de perda de massa na tabela 7 abaixo.

Tabela 7 – Massa e perda de massa das amostras desenvolvidas, após a sinterização.

Amostra	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Perda de Massa
A800-05	1,016	0,880	13,32%
B800-05	1,020	0,873	14,42%
C800-05	1,010	0,838	17,03%
D800-05	1,023	0,839	18,04%
A800-10	1,014	0,883	12,92%
B800-10	1,244	1,089	12,42%
C800-10	1,014	0,846	16,57%
D800-10	1,030	0,857	16,74%
A850-10	1,022	0,875	14,36%
B850-10	1,235	1,046	15,25%
C850-10	1,046	0,866	17,20%
D850-10	1,025	0,838	18,18%
A900-10	1,227	1,026	16,42%
B900-10	1,230	1,033	16,05%
C900-10	1,012	0,823	18,65%
D900-10	1,011	0,823	18,57%

Para visualizar melhor os dados da tabela acima, estes dados estão apresentados em forma de colunas nas figuras abaixo, sendo a figura 11 uma comparação de diferentes temperaturas e taxas de aquecimento de sinterização para

a mesma composição química e a figura 12 uma comparação das diferentes amostras submetidas a diferentes parâmetros de sinterização.

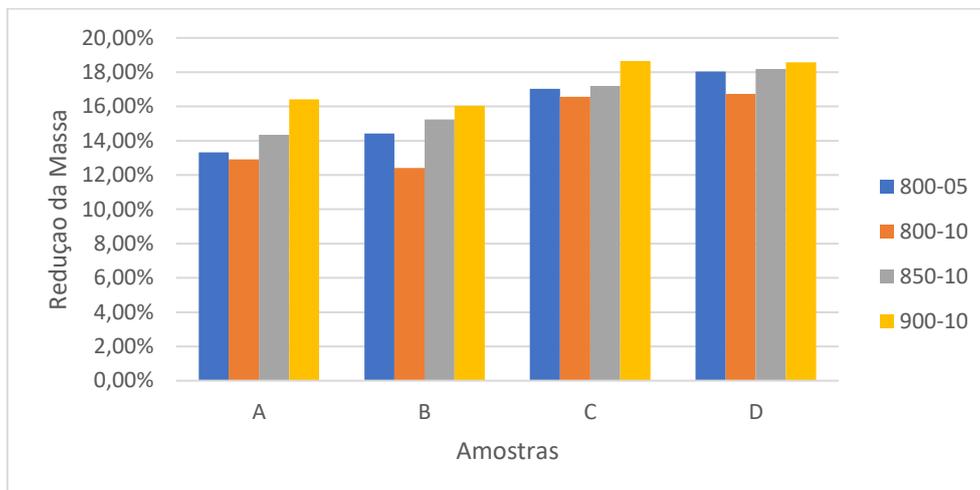


Figura 11 – Perda de massa das amostras de mesma composição química, para diferentes parâmetros de sinterização.

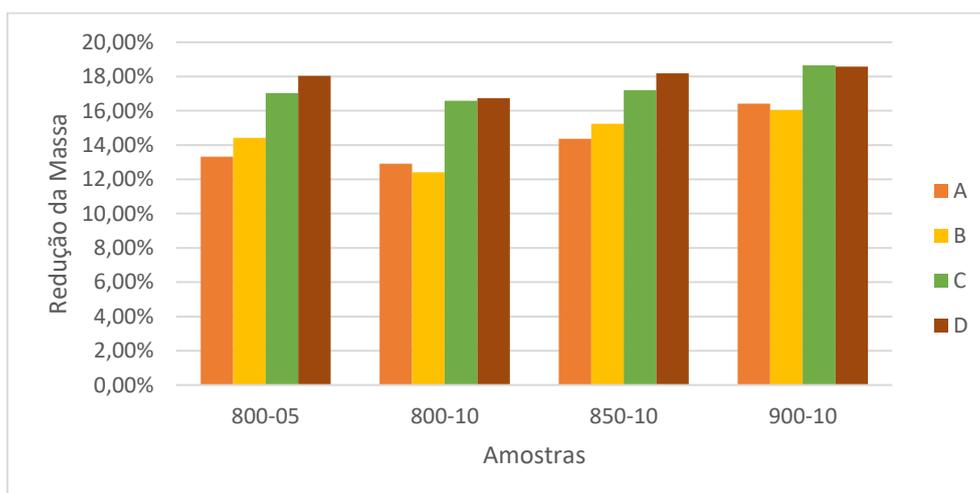


Figura 12 – Perda de massa das diferentes amostras para os mesmos parâmetros de sinterização.

Nota-se pela figura 11 que, para a temperatura de 800°C com a taxa de aquecimento menor, todas as amostras tiveram uma redução mássica maior comparada com a mesma temperatura, mas com a rampa térmica maior. Assim, podemos concluir que a taxa de aquecimento influencia na redução da massa das amostras. Isso deve ocorrer pelo maior tempo que o material permanece no forno, possibilitando maior homogeneização da temperatura ao longo da amostra, o que provocaria, portanto, mais transformações. A redução mássica das amostras continua a aumentar conforme a temperatura de sinterização aumenta, sendo mais distintas

nas amostras A e B e mais próximas nas amostras C e D. Esses dados vão de encontro com o esperado, segundo literatura, que indica que quanto maior a temperatura de sinterização, maior o efeito de eliminação e arredondamento do ar inicialmente presente no interior das amostras.

Pela figura 12 é possível observar que, independente da temperatura e da taxa de aquecimento, as amostras que em sua composição apresentam uma maior quantidade de carbonatos também exibem uma maior redução de sua massa, pois uma parcela maior de sua composição provém dos carbonatos. Portanto, é esperado essa maior redução mássica conforme o aumento da quantidade de carbonatos nas amostras.

Percebeu-se também que praticamente todas as pastilhas preparadas tiveram uma redução de peso bem próxima. A média da diminuição mássica de todas as amostras ficou em 16,01% com um desvio padrão de 1,96%. A redução de massa nas amostras com maior quantidade de carbonatos em sua composição era esperada, principalmente por causa da presença do CaCO_3 e do Na_2CO_3 . Isso ocorre porque esses dois carbonatos, ao serem aquecidos, sofrem uma transformação e uma porcentagem de suas massas se torna gás carbônico (CO_2) e o restante se torna CaO e Na_2O , respectivamente. As reações estequiométricas de ambos estão representadas abaixo (EL-MELIEGY; VAN NOORT, 2012):



Em um mol de CaCO_3 temos 100,087g, os quais se tornam 56,077g de CaO e 44,009g de CO_2 após o aquecimento. Então há uma redução de praticamente 56% da massa original de CaCO_3 , sendo 44% perdida como CO_2 (CHEMICALAID, 2020a). Essa porcentagem representa uma redução no total da massa da mistura de 4,27% para as amostras do tipo A. Já para o Na_2CO_3 , cada mol apresenta 105,988g e, ao aquecê-lo, torna-se 61,979g de Na_2O e 44,01g de CO_2 (CHEMICALAID, 2020b). A massa desse componente reduz próximo de 42% na forma de CO_2 , o qual representa na redução total de 5,01% das pastilhas do tipo A. Portanto, o impacto considerado desses dois carbonatos na redução mássica das pastilhas do tipo A é de aproximadamente 9,29%. Para os outros tipos, os cálculos são os mesmos para prever a redução da massa. Esses valores estão demonstrados na tabela 8.

Tabela 8 – Estimativa de redução mássica das amostras, a partir de cálculos com base nas reações estequiométricas dos componentes, e comparação com a perda efetiva, medida em massa.

Tipo da Amostra	Estimativa de Redução Mássica (%)	Média da Redução Mássica (%)	Desvio Padrão (%)
A	9,29	14,25	1,36
B	11,46	14,53	1,35
C	13,54	17,36	0,78
D	15,58	17,88	0,69

O aumento na redução das massas das amostras está diretamente ligada ao aumento na quantidade de carbonatos presentes nelas, pois durante a sinterização, os carbonatos se decompõem para formar seus óxidos e gás carbônico (EL-MELIEGY; VAN NOORT, 2012). Supõe-se que todo óxido formado entre na estrutura do vidro, enquanto o gás carbônico é eliminado na atmosfera (EL-MELIEGY; VAN NOORT, 2012). A amostra D possui mais carbonatos que a C, por isso reduz mais a massa. Já a do tipo C apresenta uma quantidade maior de carbonatos que a do tipo B e assim sucessivamente. Esperava-se que a redução mássica fosse maior nas amostras com mais carbonato, o que ocorreu, contudo, a diferença entre os valores estimados e reais foram relativamente grande. Uma possibilidade para o ocorrido pode ser que os elementos liberados pelos carbonatos ao virarem gás, devem ter reagidos com a atmosfera e formado óxidos. No entanto maiores estudos devem ser realizados para comprovar essa hipótese.

O teste para verificar a densidade das amostras mostrou-se muito prático e de fácil execução. Para o vidro, a densidade é um bom reflexo sobre às variações em sua composição. De tal modo, utiliza-se medidas da densidade para identificar quaisquer mudanças na composição química das misturas de vidro na etapa de sua fabricação (EL-MELIEGY; VAN NOORT, 2012). Os valores necessários para os cálculos e o resultado da equação que determina a densidade estão contidos na tabela 9. Como as amostras apresentam uma certa quantidade de poros, a densidade

calculada é aparente e, portanto, com exibe um valor relativamente menor do que a densidade esperada.

Tabela 9 – Valor de densidade aparente das amostras obtidas.

Amostra	Massa Úmido (g)	Massa Aparente (g)	Densidade Aparente (g/cm ³)
A800-05	0,938	0,582	2,474
B800-05	0,935	0,558	2,309
C800-05	0,940	0,496	1,884
D800-05	0,977	0,496	1,744
A800-10	0,949	0,567	2,310
B800-10	1,213	0,609	1,805
C800-10	0,942	0,495	1,894
D800-10	0,976	0,527	1,906
A850-10	0,939	0,583	2,458
B850-10	1,168	0,702	2,241
C850-10	0,955	0,509	1,938
D850-10	0,924	0,516	2,050
A900-10	1,098	0,659	2,239
B900-10	1,156	0,651	2,057
C900-10	0,885	0,542	2,399
D900-10	0,899	0,522	2,184

A partir dos valores de densidade, dois gráficos do tipo coluna foram elaborados, um comparando o mesmo tipo de amostra nas diferentes temperaturas (figura 13) e o outro as diferentes amostras para a mesma temperatura (figura 14).

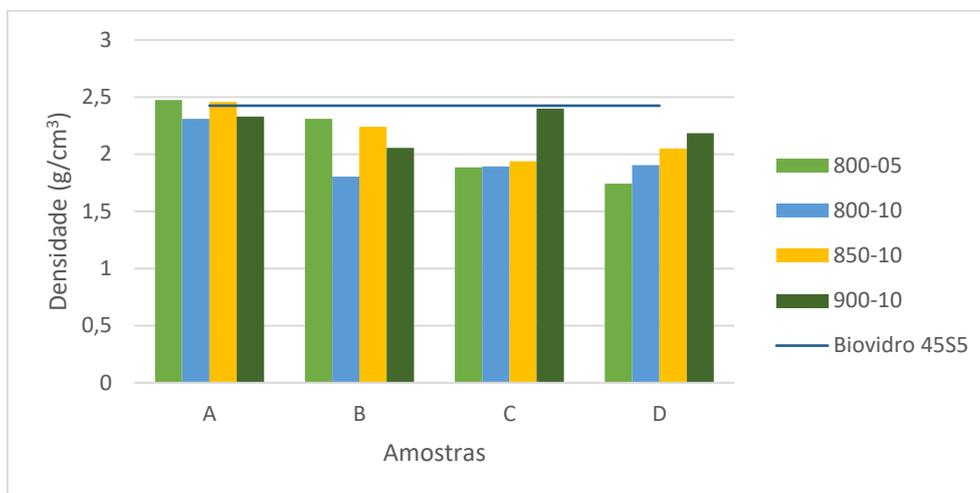


Figura 13 – Densidade das amostras de mesma composição química, para diferentes parâmetros de sinterização e a densidade do biovidro 45S5.

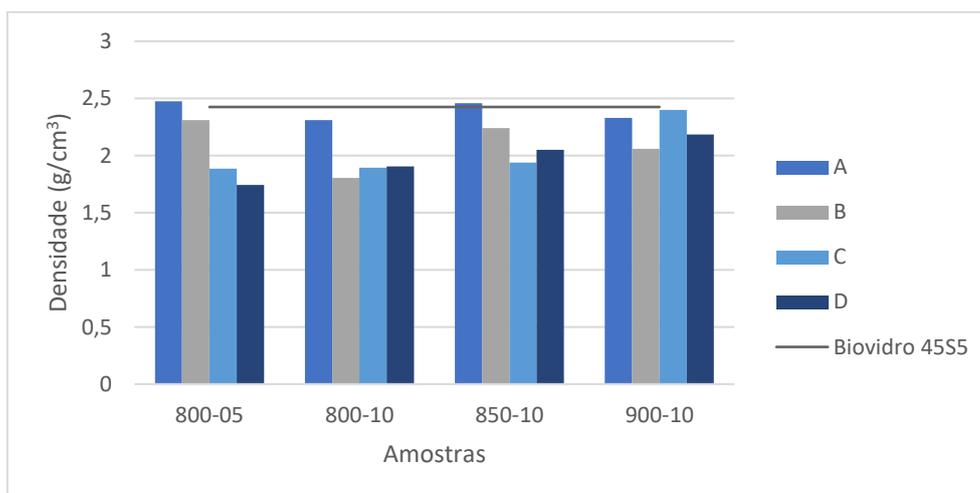


Figura 14 – Densidade das diferentes amostras para os mesmos parâmetros de sinterização e a densidade do biovidro 45S5.

A porosidade pode crescer em função da formação da fase cristalina a partir da superfície das partículas vítreas e da significativa variação de volume durante a cristalização (KARAMANOV et al., 2004). A cristalização da superfície das partículas diminui a área superficial disponível para a sinterização por fluxo viscoso, incrementando a viscosidade aparente nessa temperatura e inibindo a densificação (KARAMANOV; PELINO, 2006).

Percebe-se pela figura 13 que a amostra do tipo A manteve um padrão que independe da temperatura, apresentando uma variação bastante baixa. As amostras B apresentaram uma densidade próxima entre si, com uma variação um pouco maior para a amostra B800-10. No tipo C, nas três primeiras temperaturas praticamente não houve uma mudança na densidade, ocorrendo um aumento um pouco mais elevado para a amostra C900-10. Por fim, o tipo D apresentou um crescimento na densidade conforme a temperatura subia, sendo esse crescimento de aproximadamente 8%.

De modo geral, espera-se que quanto maior a temperatura de sinterização, mais densa será a amostra, isso foi facilmente verificado nas amostras C e D. Isso não se pode afirmar das amostras A e B. A variação verificada nas amostras do grupo A, no entanto, é pequena, não podendo afirmar que houve efetivamente uma variação na densidade. Já nas amostras do grupo B, mais especificamente a B800-10 apresentou uma densidade um pouco aquém do esperado. Acredita-se que isso pode ser reflexo de uma má homogeneização das matérias-primas neste caso específico. A partir destes resultados, no entanto, não podemos afirmar que com temperaturas maiores esse padrão será mantido, principalmente com temperaturas próximas ao ponto de fusão do vidro (1250°C) e próximas as temperaturas utilizadas em diversas pesquisas, nas quais os biovidros são fundidos a mais de 1300°C (PLEWINSKI et al., 2013).

Ao analisar as densidades pela perspectiva da temperatura e diferentes composições (figura 14), nota-se que na maior temperatura, as amostras A e C ficaram próximas entre si e as amostras B e D apresentaram densidades próximas. Ao sinterizar a 850°C, ocorreu uma diferença maior entre as amostras, com as amostras C e D próximas e menores que A e B. Em 800°C com rampa de 10°C/min, as amostras B, C e D apresentaram densidades próximas, porém menor que a do tipo A. Nessa mesma temperatura, porém com taxa de aquecimento de 5°C/min, teve a maior diferença entre as amostras, a qual ela foi decaindo conforme diminuía a quantidade de vidro presente na amostra. De modo geral, as amostras que apresentam uma quantidade maior de vidro em sua composição resultam em uma densidade maior, porém com algumas exceções como a B800-05 e C900-10.

A densidade do vidro, calculada pelo Método dos Fatores Aditivos (EL-MELIEGY; VAN NOORT, 2012) e detalhada no apêndice B, é 2,49g/cm³. Pelo mesmo meio, calculou-se a densidade do biovidro 45S5 (2,42g/cm³). Conclui-se que a

densidade das amostras deveria estar mais próxima do valor do biovidro 45S5, pois suas composições foram feitas para chegar na composição desse biomaterial, porém por causa da porosidade a densidade aparente foi relativamente menor que a densidade absoluta do biovidro 45S5. Com as informações da figura 13 podemos verificar se as densidades de cada amostra se aproximaram da referência. As amostras do tipo A foram as que mais se aproximaram desse valor, principalmente a A800-05 e a A850-10. A amostra B800-05 e B850-10 foram as mais próximas do previsto. Já para o tipo C, a C900-10 apresentou um valor mais semelhante ao esperado. Por fim, as amostras do tipo D foram as que mais se distanciaram do calculado, com a D900-10 a mais próxima. Essas diferenças provavelmente estão relacionadas a porosidade das amostras e aos parâmetros de sinterização, pois estes exercem uma influência na densidade tanto quanto a composição química. A técnica de picnometria com gás Hélio pode ser útil para verificar com maior precisão a densidade do material, pois como o processo é feito com o material em pó, a porosidade não afeta a medição. Pela figura 14, nota-se que o parâmetro de sinterização que fez as amostras a maioria das amostras chegarem perto da meta foi a temperatura de forno a 900°C e taxa de aquecimento de 10°C/min.

Como houve a sinterização e não a fundição das amostras, a quantidade de poros é relativamente maior e isso pode deixar o material menos denso. Outra teoria pode ser que parte do CO₂ liberado no aquecimento tenha ficado retido nas amostras ocasionando em mais poros, pois em situações nas quais existem muitos elementos que se tornarão gases, espera-se que a densidade fique baixa. A última hipótese é que nem todo carbonato tenha se transformado em óxido. As duas hipóteses iniciais podem ser verificadas pela microscopia eletrônica de varredura (MEV), a qual é possível ver os poros e utilizando diferentes ferramentas, estimar a distribuição e o tamanho dos poros (CAMPOS et al., 2017). A última pode ser verificada através do FRX das amostras após a sinterização e observar se houve total transformação dos carbonatos em óxidos ou pelo FTIR.

É possível calcular uma estimativa da quantidade de poros (%P) que uma amostra pode ter. Esse cálculo utiliza as mesmas informações necessárias para calcular a densidade como: massa das peças úmidas (m_u), massa das amostras secas (m_{c^P}), massa aparente (m_{AP^P}) e a densidade da água à 14°C (d_L). Pela equação a seguir esse cálculo é feito:

$$\%P = \frac{(m_U - m_C^P)}{(m_U - m_{AP}^P)d_L} \times 100 \quad (7)$$

Na tabela 10 estão os resultados encontrados para todas as amostras

Tabela 10 – Porcentagem estimada de poros nas amostras.

Amostra	Quantidade de Poros (%)	Amostra	Quantidade de Poros (%)
A800-05	16,10	A850-10	17,90
B800-05	16,53	B850-10	26,01
C800-05	23,06	C850-10	19,95
D800-05	28,78	D850-10	21,00
A800-10	17,46	A900-10	16,57
B800-10	20,39	B900-10	24,30
C800-10	21,46	C900-10	17,99
D800-10	26,43	D900-10	19,99

Pelos valores encontrados podemos notar que a quantidade de poros é relativamente alto em todas as amostras. Isso contribui com a hipótese de que a densidade das amostras foi menor do que o esperado por causa da quantidade de poros.

Para as amostras C e D sinterizadas com taxa de aquecimento de 10°C/min, a quantidade de poros é menor conforme a temperatura do forno aumenta. A menor taxa de aquecimento confere uma maior quantidade de poros nessas mesmas amostras. As amostras B seguem um padrão diferente, com o aumento da temperatura, os poros também aumentam. Por fim, nas amostras A, a porcentagem de poros presente teve poucas mudanças independente dos parâmetros de forno.

Para as amostras C e D, a quantidade de poros diminui com o aumento da temperatura de sinterização com a mesma taxa de aquecimento. O mesmo ocorre para a sinterização à 800°C

6.1 Caracterização das fases

6.1.1 Difração de raios X

A partir dos resultados obtidos, foi possível verificar as fases presentes nas amostras ao utilizar o programa X'Pert Highscore. Ao observar os espectros formados, nota-se a presença de diversas fases cristalinas. Isso evidencia a formação de biovitro-cerâmicos. Essas fases serão avaliadas nos difratogramas a seguir.

Nas figuras 15 e 16 são apresentados os difratogramas dos 4 tipos de amostras sinterizadas a 800°C com taxa de aquecimento de 10°C/min, antes e depois da imersão no SBF, respectivamente.

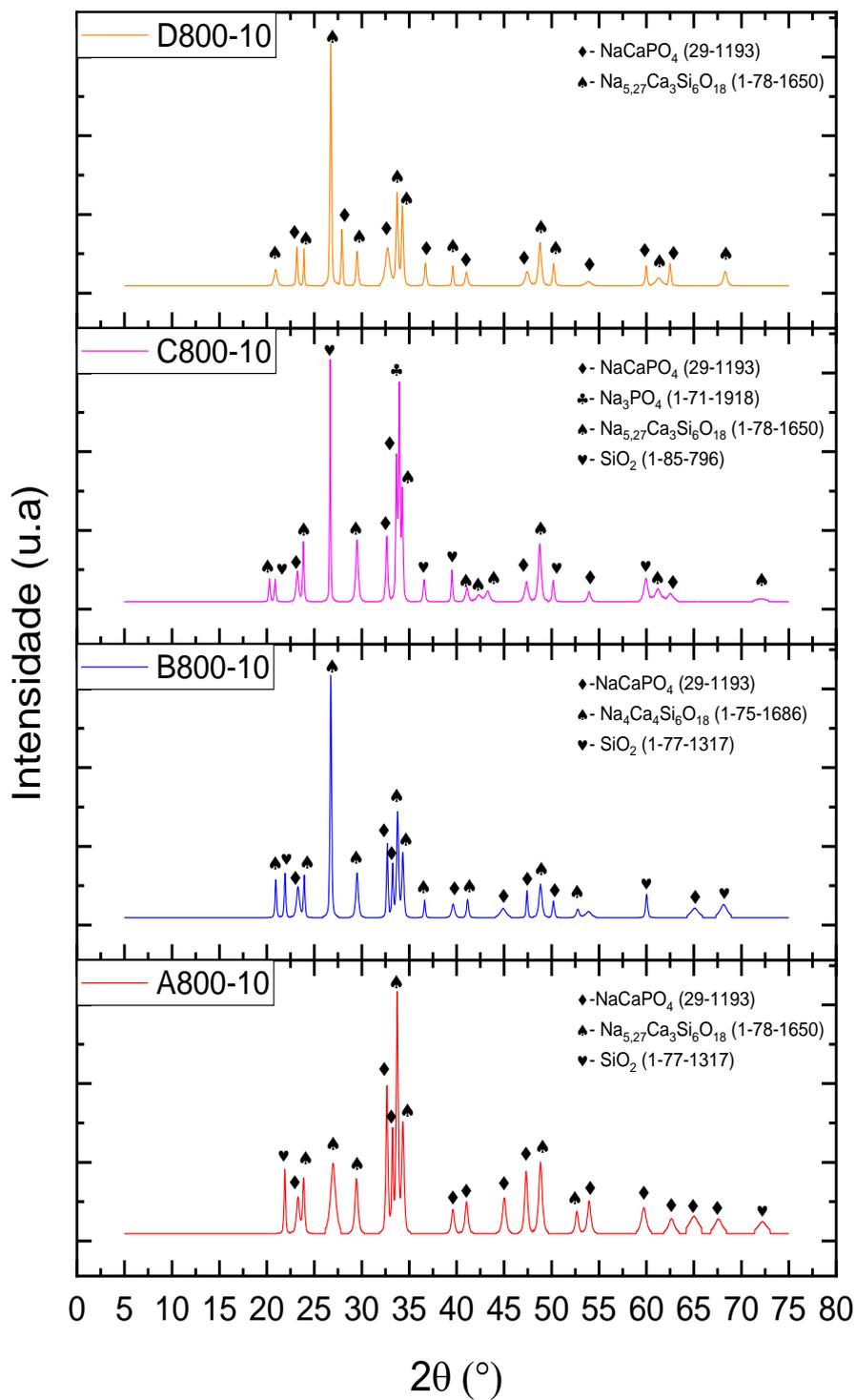


Figura 15 – Análise por DRX das amostras sinterizadas a 800°C e taxa de aquecimento de 10°C/min antes da imersão no SBF.

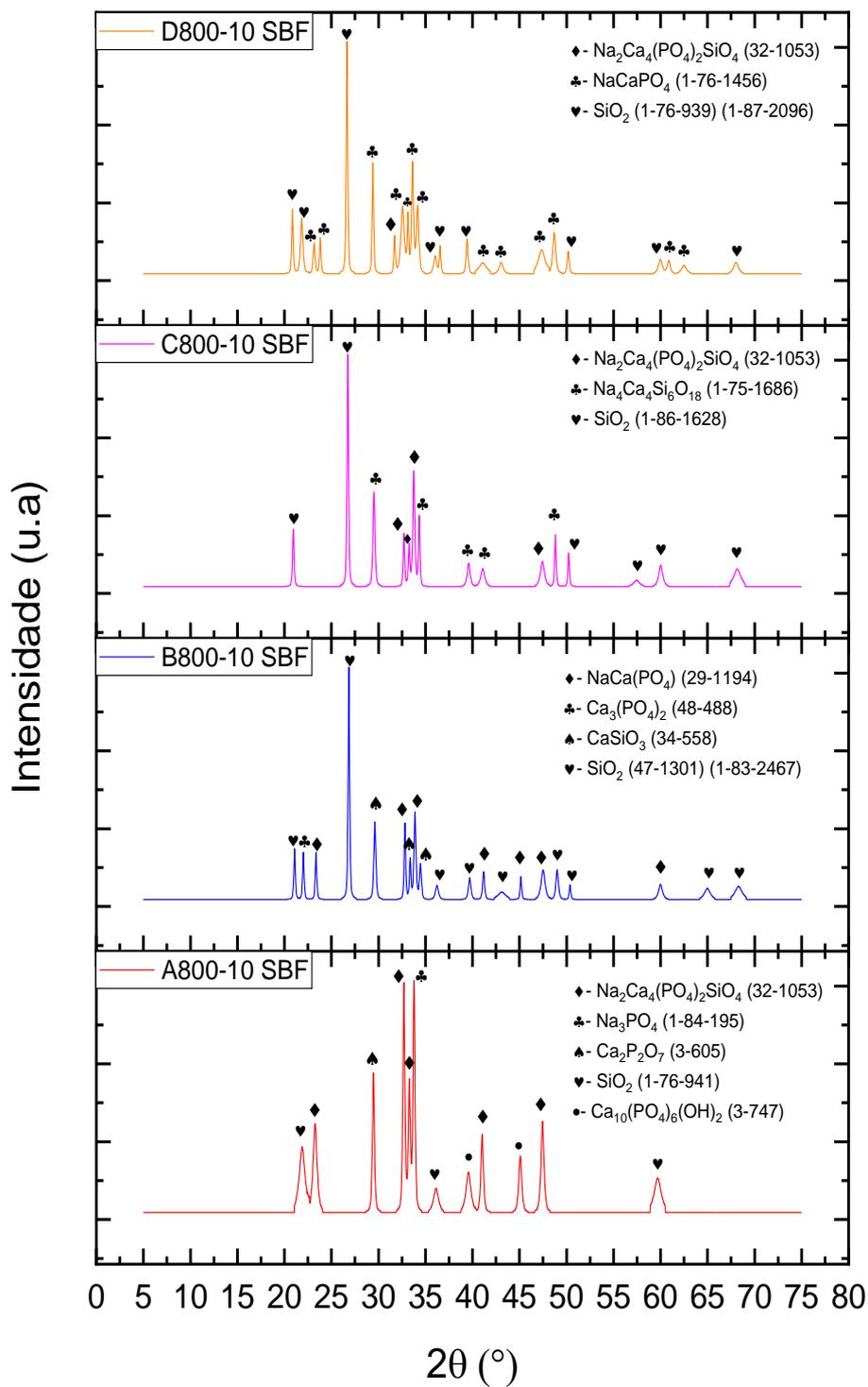


Figura 16 – Análise por DRX das amostras sinterizadas a 800°C e taxa de aquecimento de 10°C/min depois da imersão no SBF.

Pela figura 15, observa-se que os picos com maior intensidade se encontram no ângulo de praticamente 27° , para as amostras B, C e D. Nas amostras B e D, esse pico indica a presença do mesmo composto, a combeite, porém há uma pequena diferença na composição, relacionado à quantidade de átomos de sódio e cálcio. Para a amostra C, nesse ângulo destaca-se a presença do dióxido de silício. Já para a amostra A, seu pico de maior destaque está em um ângulo diferente, próximo a 33° . Mesmo sendo um ângulo diferente das demais amostras, o composto encontrado é o mesmo da amostra D, a combeite.

Em todas as amostras o composto rhenanite aparece praticamente na mesma posição (32°). Dois diferentes tipos de combeite também estão presentes em todas as amostras. Na amostra C, e somente nela, destaca-se um pico que representa o fosfato de sódio, sendo ele o segundo mais intenso.

Após a imersão no SBF, os maiores picos, observados na figura 16, continuam no ângulo de 27° para B, C e D, porém agora eles indicam a presença do dióxido de silício. Na amostra A, dois picos muito próximos apresentam as maiores intensidades, sendo uma em 32° e o outro em 33° . No primeiro ângulo, o silicato sódio cálcio fosfato está indicado e no segundo o fosfato de sódio.

Entre os ângulos de 32° e 35° , alguns novos picos apareceram para a amostra D e o principal composto relativo a essa angulação é o fosfato de cálcio sódio. Na amostra C houve uma redução significativa nas intensidades dos picos nesse intervalo. A presença da combeite ainda está indicada na mesma posição, porém o composto fosfossilicato de cálcio e sódio surgiu nos demais em relação a etapa anterior. O composto rhenanite permaneceu na amostra B, com a adição do silicato de cálcio. Um destaque importante é a presença da hidroxiapatita na amostra A, a qual está presente nos ângulos 39° e 45° .

As próximas tabelas (10, 11, 12 e 13) estão detalhadas as fases encontradas nas amostras antes e após a imersão no SBF para uma melhor comparação. Os compostos de maior destaque estão em **negrito**. Esses são os compostos que se desejam obter.

Tabela 11 – Resumo das fases encontradas à 800°C e 10°C/min nas amostras do tipo A.

Amostra	Ângulos mais intensos (°)	Componente	Fórmula Química	PDF	Outros
A800-10	32,6563	Rhenanite	NaCaPO ₄	29-1193	
	33,2384	Rhenanite	NaCaPO ₄	29-1193	SiO ₂ (1-76-0940)
	33,7325	Combeite	Na _{5,27} Ca ₃ (Si ₆ O ₁₈)	1-78-1650	
A800-10 SBF	29,4671	Pirofosfato de Cálcio	Ca₂P₂O₇	3-0605	Na ₂ Ca ₄ (PO ₄) ₂ SiO ₄ (32-1053)
	32,7024	Fosfato Trissódico	Na ₃ PO ₄	1-84-0195	SiO ₂ (1-76-0941)
	33,7783	Fosfato Trissódico	Na ₃ PO ₄	1-84-0195	Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ (3-0747)

Tabela 12 – Resumo das fases encontradas à 800°C e 10°C/min nas amostras do tipo B.

Amostra	Ângulos mais intensos (°)	Componente	Fórmula Química	PDF	Outros
B800-10	26,7450	Combeite	Na ₄ Ca ₄ (Si ₆ O ₁₈)	1-75-1686	
	32,6953	Rhenanite	NaCaPO ₄	29-1193	SiO ₂ (1-77-1317)
	33,7805	Combeite	Na ₄ Ca ₄ (Si ₆ O ₁₈)	1-75-1686	
B800-10 SBF	26,8558	Quartzo	SiO ₂	1-83-2467	
	29,6209	Wollastonita	CaSiO ₃	34-0558	Ca ₃ (PO ₄) ₂ (48-0488)
	33,8824	Buchwaldite	NaCaPO ₄	29-1194	

Tabela 13 – Resumo das fases encontradas à 800°C e 10°C/min nas amostras do tipo C.

Amostra	Ângulos mais intensos (°)	Componente	Fórmula Química	PDF	Outros
C800-10	26,6747	Quartzo	SiO ₂	1-85-0796	
	33,6596	Fosfato Trissódico	Na ₃ PO ₄	1-71-1918	Na _{5,27} Ca ₃ (Si ₆ O ₁₈) (1-78-1650)
	33,9588	Rhenanite	NaCaPO ₄	29-1193	
C800-10 SBF	26,7390	Quartzo	SiO ₂	1-86-1628	
	29,5230	Combeite	Na ₄ Ca ₄ (Si ₆ O ₁₈)	32-1053	-
	33,7585	Fosfosilicato Sódio Cálcio	Na ₂ Ca ₄ (PO ₄) ₂ SiO ₄	1-75-1686	

Tabela 14 – Resumo das fases encontradas à 800°C e 10°C/min nas amostras do tipo D.

Amostra	Ângulos mais intensos (°)	Componente	Fórmula Química	PDF	Outros
D800-10	26,7399	Combeite	$\text{Na}_{5,27}\text{Ca}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})$	1-78-1650	
	33,7240	Combeite	$\text{Na}_{5,27}\text{Ca}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})$	1-78-1650	NaCaPO_4 (29-1193)
	34,2882	Combeite	$\text{Na}_{5,27}\text{Ca}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})$	1-78-1650	
D800-10 SBF	26,6521	Quartzo	SiO_2	1-87-2096	
	29,4125	Fosfato Cálcio Sódio	NaCaPO_4	1-76-1456	$\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$ (32-1053)
	33,6259	Fosfato Cálcio Sódio	NaCaPO_4	1-76-1456	

Nas próximas duas figuras (17 e 18) estão os difratogramas dos 4 tipos de amostras que foram sinterizadas a 800°C com uma taxa de aquecimento de 5°C/min, antes e depois do SBF, respectivamente.

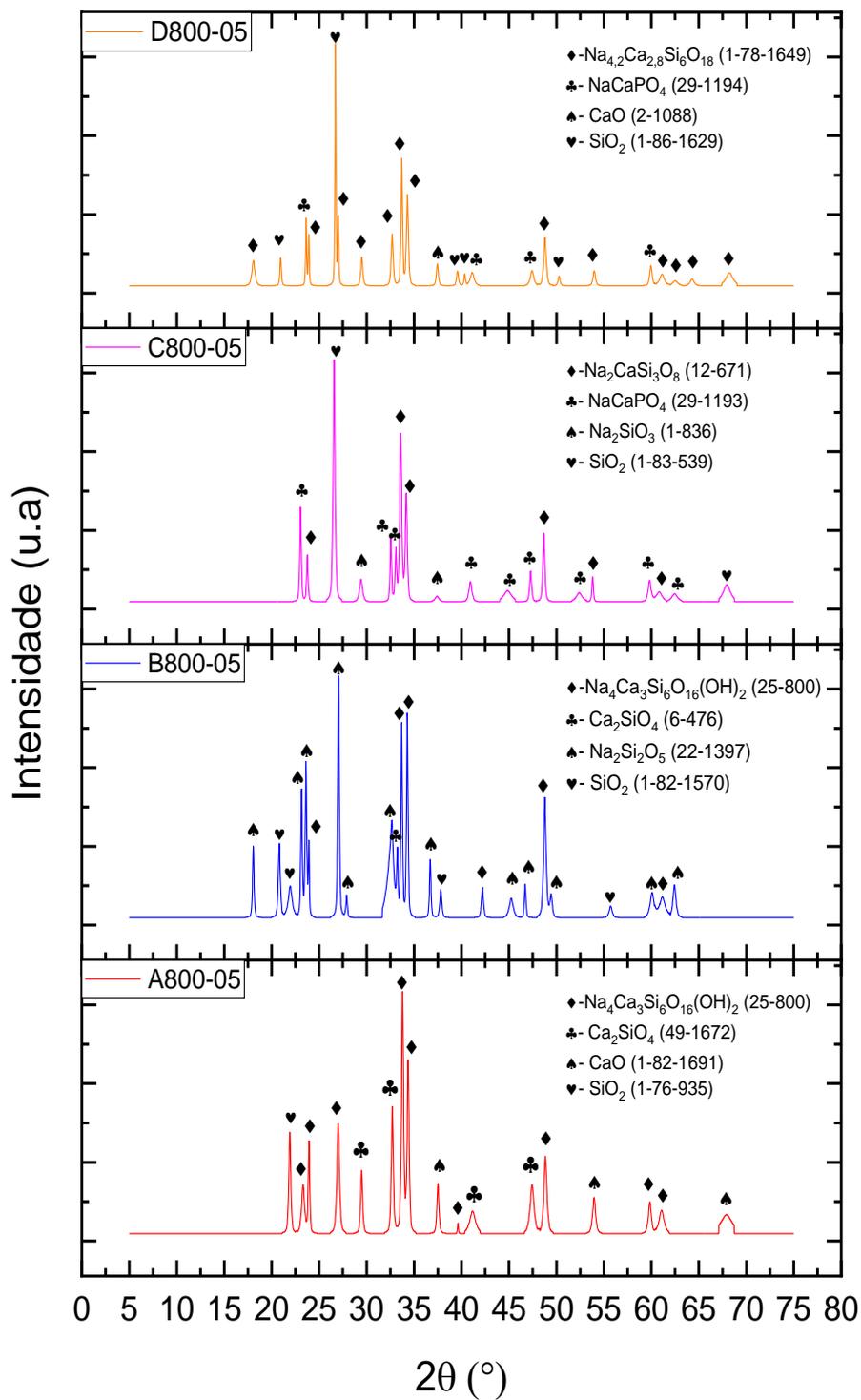


Figura 17 – Análise por DRX das amostras sinterizadas a 800°C e taxa de aquecimento de 5°C/min antes da imersão no SBF.

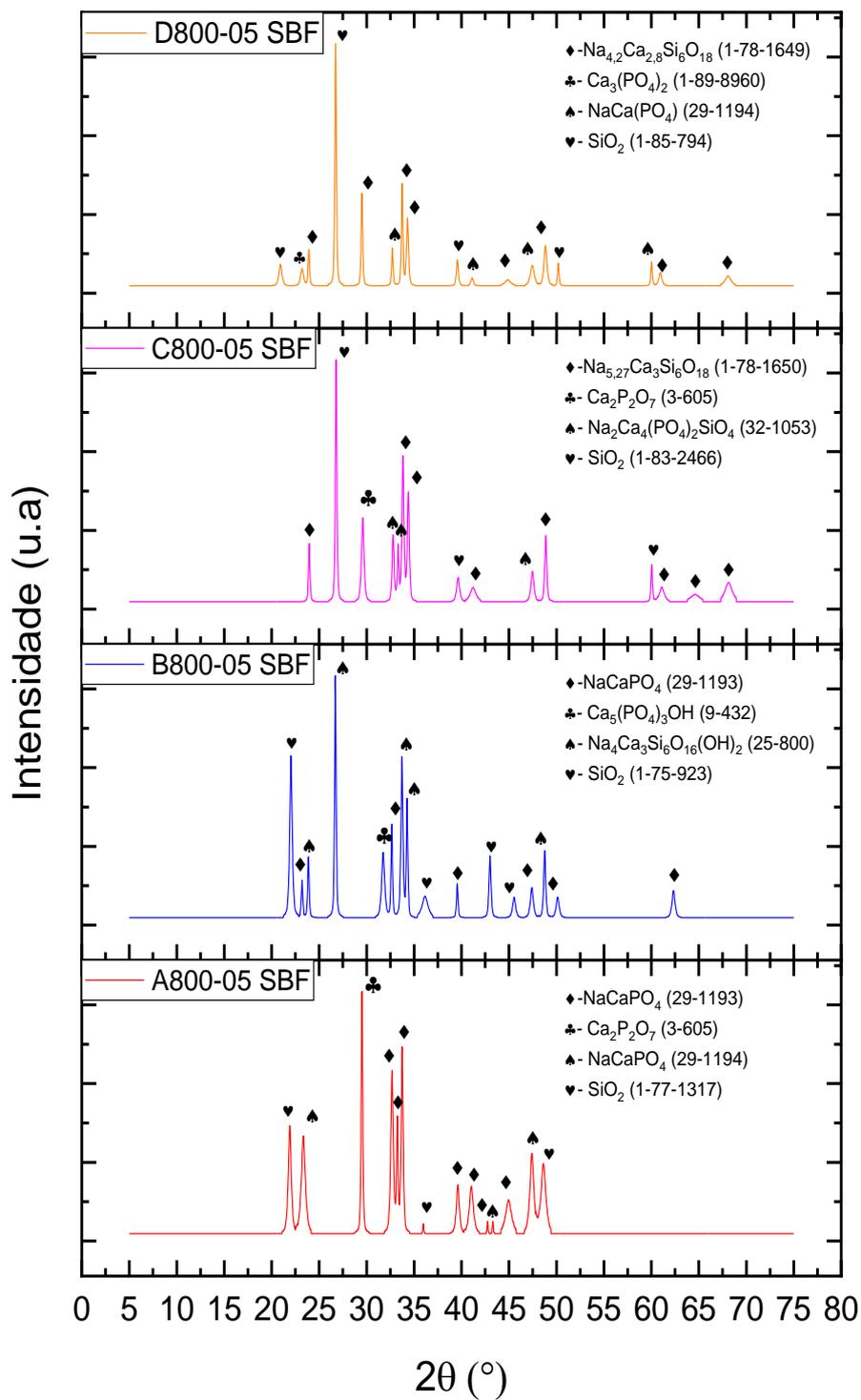


Figura 18 – Análise por DRX das amostras sinterizadas a 800°C e taxa de aquecimento de 5°C/min depois da imersão no SBF.

Para as amostras da figura 17, podemos notar que os picos de maior destaque estão em posições próximas nas 4 amostras. Há sempre a presença de algum tipo de silicato, seja de cálcio como na A800-05 (32°) e B800-05 (33°), ou de sódio como na B800-05 (32°), ou de sódio e cálcio encontrado na amostra C800-05 (35°). Outro composto presente é algum tipo de combeite (A800-05, B800-05 e D800-05) ou rhenanite (C800-05).

Os picos mais intensos de três amostras (B800-05, C800-05 e D800-05) estão em um ângulo de aproximadamente 27°. Em duas delas (C e D) esse pico é representado pelo dióxido de silício e na outra (B) pelo silicato de sódio. Já na amostra A800-05, existe um pico nesse ângulo que representa o composto combeite, contudo, não é o mais intenso. O maior pico dessa amostra encontra-se em um ângulo de aproximadamente 34°, o qual também está ligado ao combeite.

No difratograma das amostras após imersão no SBF (Figura 18), nota-se que alguns picos sumiram ou perderam intensidade. Entre os ângulos de 32° e 35° estão alguns picos ligados a compostos baseados no fosfato (PO_4^{3-}), como a hidroxiapatita (B) (34°) e o silicato de sódio cálcio fosfato (C) (32°).

Nas amostras do tipo B, C e D, o pico de maior intensidade continua próximo ao ângulo de 27°, sendo o primeiro indicando a presença da combeite e dos dois últimos de dióxido de silício. Para a amostra A, o pico máximo foi deslocado para 29° e representa a presença de fosfato de cálcio. As tabelas a seguir (14, 15, 16 e 17) apresentam as fases encontradas antes e depois da imersão em SBF, para comparação. Em **negrito** estão os compostos que possam indicar a formação da camada de apatita nas amostras.

Tabela 15 – Resumo das fases encontradas à 800°C e 5°C/min nas amostras do tipo A.

Amostra	Ângulos mais intensos (°)	Componente	Fórmula Química	PDF	Outros
A800-05	32,7084	Silicato de Cálcio	Ca ₂ SiO ₄	49-1672	
	33,7818	Combeite	Na ₄ (Ca) ₃ Si ₆ O ₁₆ (OH) ₂	25-0800	SiO ₂ (1-76-0935) CaO (1-82-1691)
	34,3686	Combeite	Na ₄ (Ca) ₃ Si ₆ O ₁₆ (OH) ₂	25-0800	
A800-05 SBF	29,5127	Pirofosfato de Cálcio	Ca₂P₂O₇	3-0605	SiO ₂ (1-76-0938)
	32,6801	Rhenanite	NaCaPO ₄	29-1193	NaCa(PO ₄) (29-1194)
	33,7429	Rhenanite	NaCaPO ₄	29-1193	

Tabela 16 – Resumo das fases encontradas à 800°C e 5°C/min nas amostras do tipo B.

Amostra	Ângulos mais intensos (°)	Componente	Fórmula Química	PDF	Outros
B800-05	27,0469	Silicato de Sódio	Na ₂ Si ₂ O ₅	22-1397	
	33,6908	Combeite	Na ₄ (Ca) ₃ Si ₆ O ₁₆ (OH) ₂	25-0800	SiO ₂ (1-82-1570) Ca ₂ SiO ₄ (6-0476)
	34,2855	Combeite	Na ₄ (Ca) ₃ Si ₆ O ₁₆ (OH) ₂	25-0800	
B800-05 SBF	22,0369	Cristobalite	SiO ₂	1-75-0923	NaCaPO ₄ (29-1193)
	26,7139	Combeite	Na ₄ (Ca) ₃ Si ₆ O ₁₆ (OH) ₂	25-0800	Ca₅(PO₄)₃OH (9-0432)
	33,7214	Combeite	Na ₄ (Ca) ₃ Si ₆ O ₁₆ (OH) ₂	25-0800	

Tabela 17 – Resumo das fases encontradas à 800°C e 5°C/min nas amostras do tipo C.

Amostra	Ângulos mais intensos (°)	Componente	Fórmula Química	PDF	Outros
C800-05	26,5787	Quartzo	SiO ₂	1-83-0539	
	33,5887	Rhenanite	NaCaPO ₄	29-1193	Na ₂ SiO ₃ (1-0836)
	34,1744	Silicato Sódio Cálcio	Na ₂ CaSi ₃ O ₈	12-0671	
C800-05 SBF	26,7918	Quartzo	SiO ₂	1-83-2466	Ca₂P₂O₇ (3-0605)
	33,8235	Combeite	Na _{5,27} Ca ₃ (Si ₆ O ₁₈)	1-78-1650	Na ₂ Ca ₄ (PO ₄) ₂ SiO ₄ (32-1053)
	34,3915	Combeite	Na _{5,27} Ca ₃ (Si ₆ O ₁₈)	1-78-1650	

Tabela 18 – Resumo das fases encontradas à 800°C e 5°C/min nas amostras do tipo D.

Amostra	Ângulos mais intensos (°)	Componente	Fórmula Química	PDF	Outros
D800-05	26,7228	Quartzo	SiO ₂	1-86-1629	
	33,7032	Combeite	Na _{4.2} Ca _{2.8} (Si ₆ O ₁₈)	1-78-1649	CaO (2-1088)
	34,2968	Combeite	Na _{4.2} Ca _{2.8} (Si ₆ O ₁₈)	1-78-1649	NaCaPO ₄ (29-1194)
D800-05 SBF	26,7388	Quartzo	SiO ₂	1-85-0794	NaCaPO ₄ (29-1194)
	29,5071	Combeite	Na _{4.2} Ca _{2.8} (Si ₆ O ₁₈)	1-78-1649	Ca ₃ (PO ₄) ₂
	33,7434	Combeite	Na _{4.2} Ca _{2.8} (Si ₆ O ₁₈)	1-78-1649	(1-89-8960)

Os difratogramas das amostras sinterizadas a 850°C, por 30min e com rampa de 10°C/min estão apresentados nas figuras 19 e 20, sendo a primeira sem a imersão ao SBF e a segunda após o período de imersão.

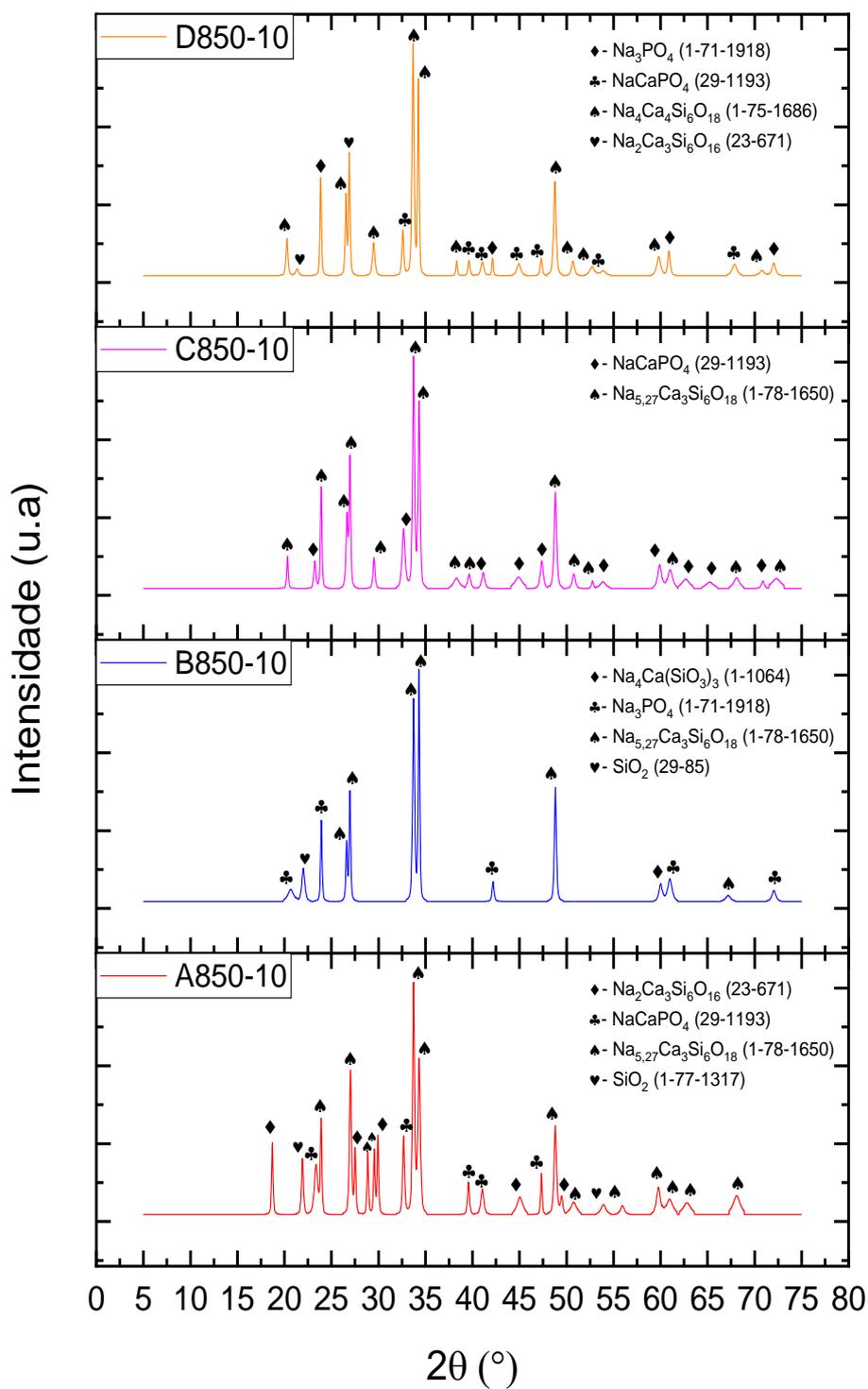


Figura 19 – Análise por DRX das amostras sinterizadas a 850°C e taxa de aquecimento de 10°C/min antes da imersão no SBF.

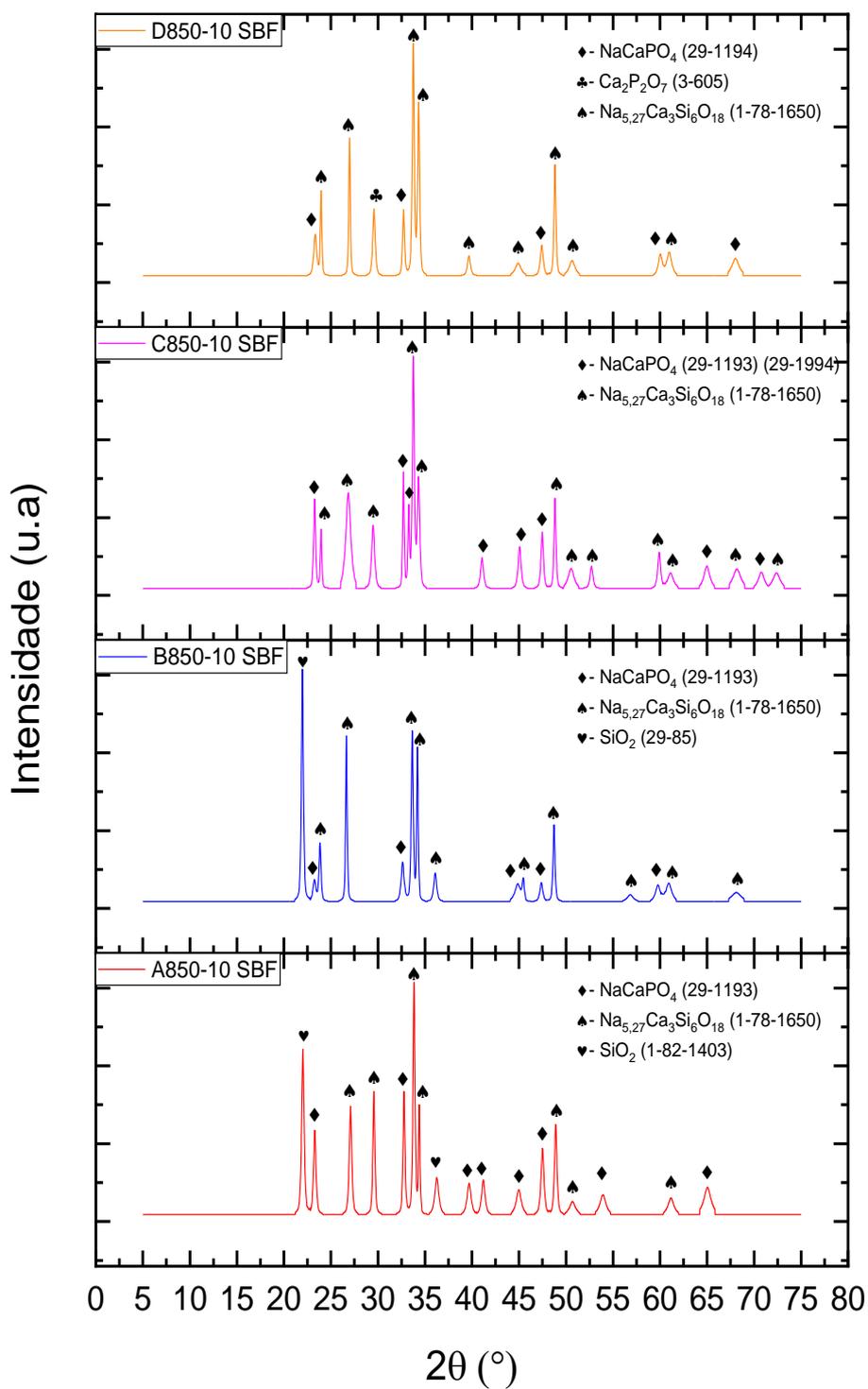


Figura 20 – Análise por DRX das amostras sinterizadas a 850°C e taxa de aquecimento de 10°C/min depois da imersão no SBF.

Ao observar a figura 19, notamos que os pontos de maior intensidade se encontram entre 32° e 34° para todas as amostras. Nos 4 tipos estudados, a combeite foi o que teve o maior destaque, com uma pequena mudança na composição do composto presente na amostra D. Nesse grupo aparece também o rhenanite na posição 32° em todas as amostras, exceto na B. Destaca-se, também, para a combeite os ângulos 26° e 48° em todas as amostras. A maioria dos picos encontrados representam os compostos citados anteriormente. Contudo, outros compostos que estão presentes, como o dióxido de silício, o qual aparece em 22,5° nas amostras A e B, o silicato de sódio cálcio em 18° (A) e 27° (D) e o fosfato de sódio em 23° (B) e 32° (D).

No difratograma contido na figura 20, os maiores picos continuam em um entre os ângulos de 32° e 35° para todas as amostras, exceto para a B, na qual o ângulo de 22°, representa o dióxido de silício. Em todas, há um predomínio dos compostos combeite, rhenanite e buchwaldite. Não foram observadas muitas fases que indicam a formação da camada de apatita.

Para uma melhor comparação, nas tabelas 18, 19, 20 e 21 estão os picos mais intensos e suas posições de cada amostra, tanto antes quanto depois da imersão no SBF, além de outros componentes encontrados. Em negrito estão os compostos que melhor se destacaram.

Tabela 19 – Resumo das fases encontradas à 850°C e 10°C/min nas amostras do tipo A.

Amostra	Ângulos mais intensos (°)	Componente	Fórmula Química	PDF	Outros
A850-10	27,0209	Combeite	$\text{Na}_{5,27}\text{Ca}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})$	1-78-1650	NaCaPO_4 (29-1193)
	33,7317	Combeite	$\text{Na}_{5,27}\text{Ca}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})$	1-78-1650	SiO_2 (1-77-1317)
	34,3179	Combeite	$\text{Na}_{5,27}\text{Ca}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})$	1-78-1650	$\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$ (23-0671)
A850-10 SBF	22,0193	Cristobalite	SiO_2	1-82-1403	
	29,5702	Combeite	$\text{Na}_{5,27}\text{Ca}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})$	1-78-1650	NaCaPO_4 (29-1193)
	33,8305	Combeite	$\text{Na}_{5,27}\text{Ca}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})$	1-78-1650	

Tabela 20 – Resumo das fases encontradas à 850°C e 10°C/min nas amostras do tipo B.

Amostra	Ângulos mais intensos (°)	Componente	Fórmula Química	PDF	Outros
B850-10	33,7403	Combeite	$\text{Na}_{5,27}\text{Ca}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})$	1-78-1650	SiO_2 (29-0085)
	34,3077	Combeite	$\text{Na}_{5,27}\text{Ca}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})$	1-78-1650	$\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SiO}_3)_3$ (01-1064)
	48,8180	Combeite	$\text{Na}_{5,27}\text{Ca}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})$	1-78-1650	Na_3PO_4 (1-71-1918)
B850-10 SBF	21,969	Dióxido de Silício	SiO_2	29-0085	
	26,6482	Combeite	$\text{Na}_{5,27}\text{Ca}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})$	1-78-1650	NaCaPO_4 (29-1193)
	33,6485	Combeite	$\text{Na}_{5,27}\text{Ca}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})$	1-78-1650	

Tabela 21 – Resumo das fases encontradas à 850°C e 10°C/min nas amostras do tipo C.

Amostra	Ângulos mais intensos (°)	Componente	Fórmula Química	PDF	Outros
C850-10	26,9726	Combeite	$\text{Na}_{5,27}\text{Ca}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})$	1-78-1650	
	33,7372	Combeite	$\text{Na}_{5,27}\text{Ca}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})$	1-78-1650	NaCaPO_4 (29-1193)
	34,3176	Combeite	$\text{Na}_{5,27}\text{Ca}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})$	1-78-1650	
C850-10 SBF	32,7097	Buchwaldite	NaCaPO_4	29-1194	
	33,7595	Combeite	$\text{Na}_{5,27}\text{Ca}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})$	1-78-1650	-
	34,3119	Combeite	$\text{Na}_{5,27}\text{Ca}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})$	1-78-1650	

Tabela 22 – Resumo das fases encontradas à 850°C e 10°C/min nas amostras do tipo D.

Amostra	Ângulos mais intensos (°)	Componente	Fórmula Química	PDF	Outros
D850-10	26,9020	Silicato Sódio Cálcio	$\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$	23-0671	
	33,6794	Combeite	$\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{18}$	1-75-1686	NaCaPO_4 (29-1193)
	34,2439	Combeite	$\text{Na}_4\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{18}$	1-75-1686	Na_3PO_4 (1-71-1918)
D850-10 SBF	26,9792	Combeite	$\text{Na}_{5,27}\text{Ca}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})$	1-78-1650	
	33,7564	Combeite	$\text{Na}_{5,27}\text{Ca}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})$	1-78-1650	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (3-0605)
	34,3265	Combeite	$\text{Na}_{5,27}\text{Ca}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})$	1-78-1650	NaCaPO_4 (29-1194)

Por fim, nas figuras 21 e 22 estão os difratogramas das amostras sinterizadas a 900°C por 30min e rampa térmica de 10°C/min, antes e depois dos 7 dias mergulhados no SBF, respectivamente.

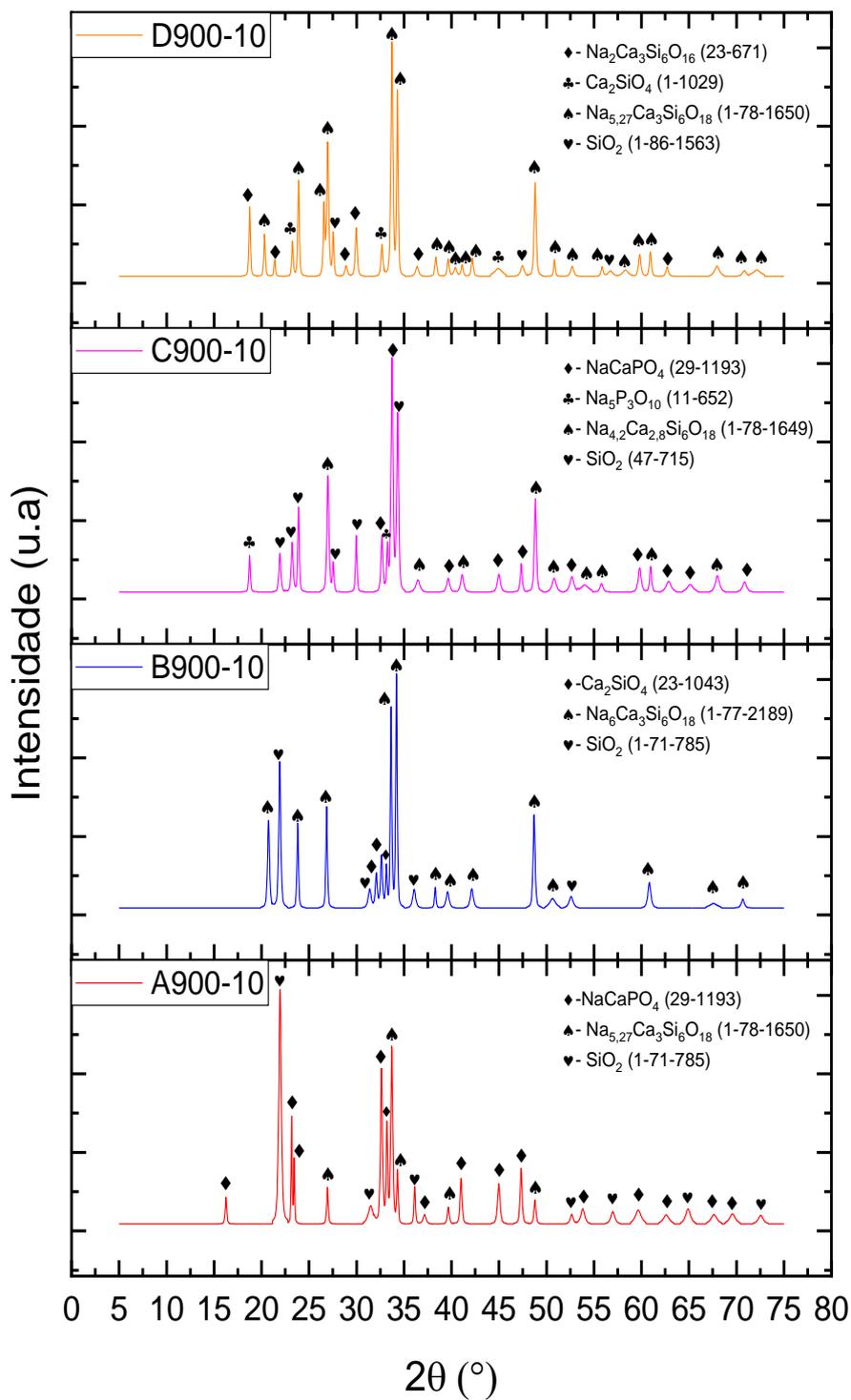


Figura 21 – Análise por DRX das amostras sinterizadas a 900°C e taxa de aquecimento de 10°C/min antes da imersão no SBF.

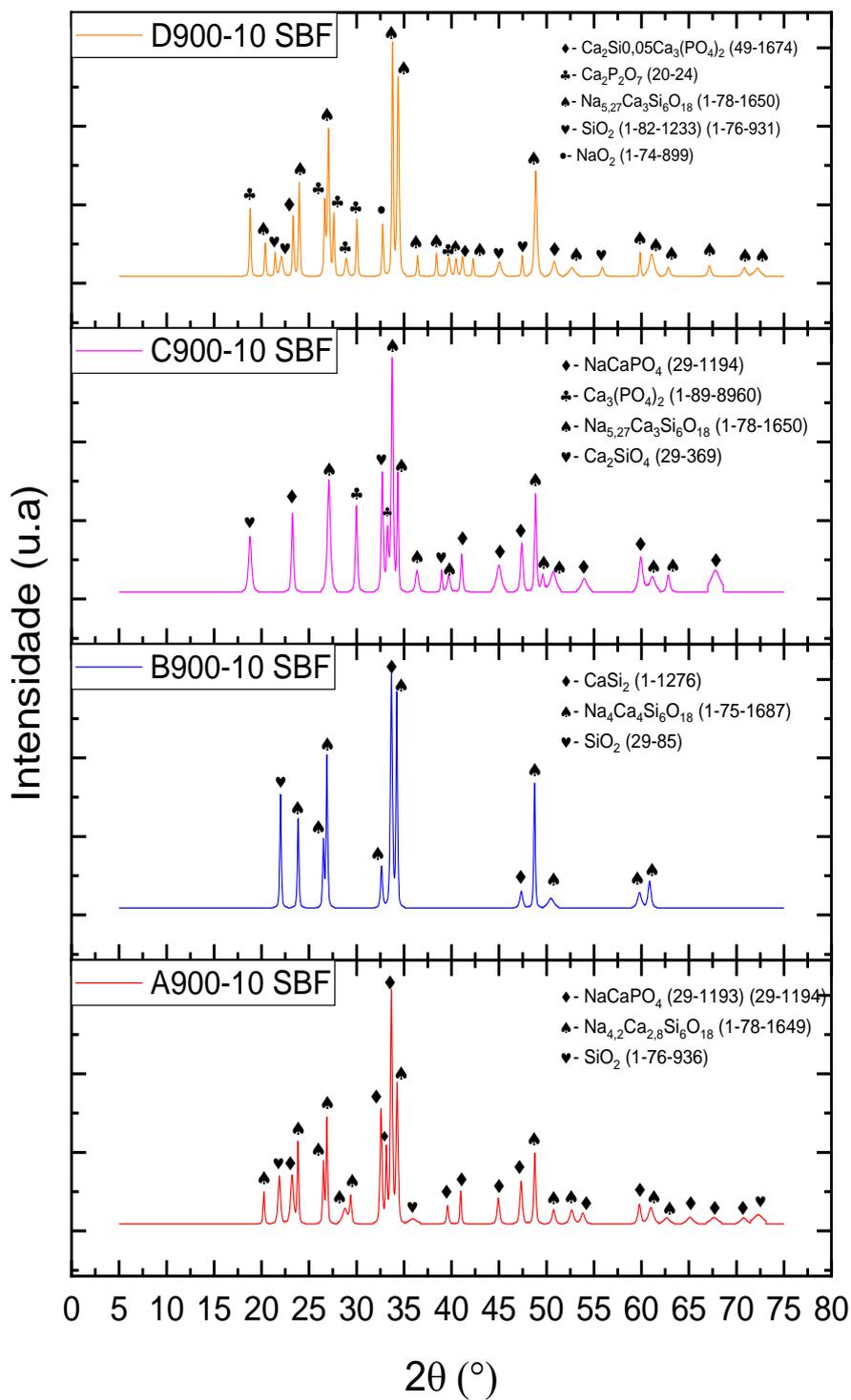


Figura 22 – Análise por DRX das amostras sinterizadas a 900°C e taxa de aquecimento de 10°C/min depois da imersão no SBF.

A primeira informação que podemos observar na figura 21 é a quantidade de picos em todas as amostras. Essa quantidade é relativamente maior que nas demais temperaturas. Em 3 amostras, o valor mais intenso está contido entre 31° e 35° . Para a amostra B, o silicato de sódio cálcio, que é uma variação da combeite, aparece nos dois maiores picos. Na amostra C, a rhenanite seguido pelo dióxido de silício são os de maior relevância. A amostra D apresenta a combeite nos dois picos mais intensos. A exceção fica com a amostra A, que nesse intervalo apresenta a combeite e a rhenanite como o segundo e terceiro pico mais forte. O mais intenso nessa amostra fica em 22° e indica a presença de dióxido de silício. Dois pontos comuns em todas as amostras estão nos ângulos de 27° e 48° , nos quais estão indicados a presença da combeite e suas variações.

Após o período no SBF, nota-se pela figura 22 que não houve mudanças tão significativas nos difratogramas. Na amostra A, o pico mais intenso representa a buchwaldite e a rhenanite, para a B, condiz com o silicato de cálcio, e nas duas últimas amostras indica a presença da combeite. Destaca-se para os ângulos de 27° e 48° a presença dos mesmos compostos observados antes da imersão no SBF, indicando que poucas mudanças ocorreram.

Algumas diferenças notáveis estão no surgimento de picos para o fosfato de cálcio em 30° e 33° e do silicato de cálcio em 19° e 32° na amostra C. Na amostra D, apareceram picos que mostram a presença de silicato de fosfato de cálcio em 23° e 50° , do fosfato de cálcio em 19° , 26° , 27° e 30° e do óxido de sódio em 32° .

Os resumos das fases encontradas e a comparação nas duas etapas do processo estão detalhadas nas tabelas 22, 23, 24 e 25.

Tabela 23 – Resumo das fases encontradas à 900°C e 10°C/min nas amostras do tipo A.

Amostra	Ângulos mais intensos (°)	Componente	Fórmula Química	PDF	Outros
A900-10	21,9524	Cristobalite	SiO ₂	1-71-0785	
	32,6252	Rhenanite	NaCaPO ₄	29-1193	-
	33,7066	Combeite	Na _{5,27} Ca ₃ (Si ₆ O ₁₈)	1-78-1650	
A900-10 SBF	32,5810	Rhenanite	NaCaPO ₄	29-1193	
	33,6694	Rhenanite	NaCaPO ₄	29-1193	SiO ₂ (1-76-0936)
	34,2717	Combeite	Na _{4,2} Ca _{2,8} (Si ₆ O ₁₈)	1-78-1649	

Tabela 24 – Resumo das fases encontradas à 900°C e 10°C/min nas amostras do tipo B.

Amostra	Ângulos mais intensos (°)	Componente	Fórmula Química	PDF	Outros
B900-10	21,9215	Cristobalite	SiO ₂	1-71-0785	
	33,6367	Silicato Sódio Cálcio	Na ₆ Ca ₃ Si ₆ O ₁₈	1-77-2189	Ca ₂ SiO ₄ (23-1043)
	34,2079	Silicato Sódio Cálcio	Na ₆ Ca ₃ Si ₆ O ₁₈	1-77-2189	
B900-10 SBF	26,8842	Silicato Sódio Cálcio	Na ₄ Ca ₄ (Si ₆ O ₁₈)	1-75-1687	
	33,6743	Dissilica de Cálcio	CaSi ₂	1-1276	SiO ₂ (29-0085)
	34,2397	Silicato Sódio Cálcio	Na ₄ Ca ₄ (Si ₆ O ₁₈)	1-75-1687	

Tabela 25 – Resumo das fases encontradas à 900°C e 10°C/min nas amostras do tipo C.

Amostra	Ângulos mais intensos (°)	Componente	Fórmula Química	PDF	Outros
C900-10	26,9927	Combeite	Na _{4,2} Ca _{2,8} (Si ₆ O ₁₈)	1-78-1649	
	33,7337	Rhenanite	NaCaPO ₄	29-1193	Na ₅ P ₃ O ₁₀ (11-0652)
	34,3273	Dióxido de Silício	SiO ₂	47-0715	
C900-10 SBF	32,7069	Silicato de Cálcio	Ca ₂ SiO ₄	29-0369	Ca ₃ (PO ₄) ₂ (1-89-8960)
	33,7556	Combeite	Na _{5,27} Ca ₃ (Si ₆ O ₁₈)	29-1193	
	34,3365	Combeite	Na _{5,27} Ca ₃ (Si ₆ O ₁₈)	1-78-1650	NaCaPO ₄ (29-1194)

Tabela 26 – Resumo das fases encontradas à 900°C e 10°C/min nas amostras do tipo D.

Amostra	Ângulos mais intensos (°)	Componente	Fórmula Química	PDF	Outros
D900-10	26,9662	Combeite	$\text{Na}_{5,27}\text{Ca}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})$	1-78-1650	SiO_2 (1-86-1563)
	33,7257	Combeite	$\text{Na}_{5,27}\text{Ca}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})$	1-78-1650	$\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$ (23-0671)
	34,3036	Combeite	$\text{Na}_{5,27}\text{Ca}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})$	1-78-1650	Ca_2SiO_4 (01-1029)
D900-10 SBF	27,0439	Combeite	$\text{Na}_{5,27}\text{Ca}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})$	1-78-1650	$\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)_0,05\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (49-1674)
	33,7942	Combeite	$\text{Na}_{5,27}\text{Ca}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})$	1-78-1650	SiO_2 (1-82-1233)
	34,3768	Combeite	$\text{Na}_{5,27}\text{Ca}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})$	1-78-1650	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (20-0024) Na_2O (1-74-0899)

É importante observar a formação de minerais do grupo do fosfato em algumas amostras posteriores à imersão no SBF, principalmente nas sinterizadas à 800°C. A sua presença pode indicar a formação da apatita nos biovitro-cerâmicos e sugerir que o material é bioativo, conforme Kokubo e Takadama (2006) haviam feito em suas pesquisas.

Em uma comparação entre as amostras do mesmo tipo, mas em temperaturas diferentes, após o período no SBF, podemos verificar se há algum padrão ou mudanças que podem sofrer influência de algum parâmetro de sinterização.

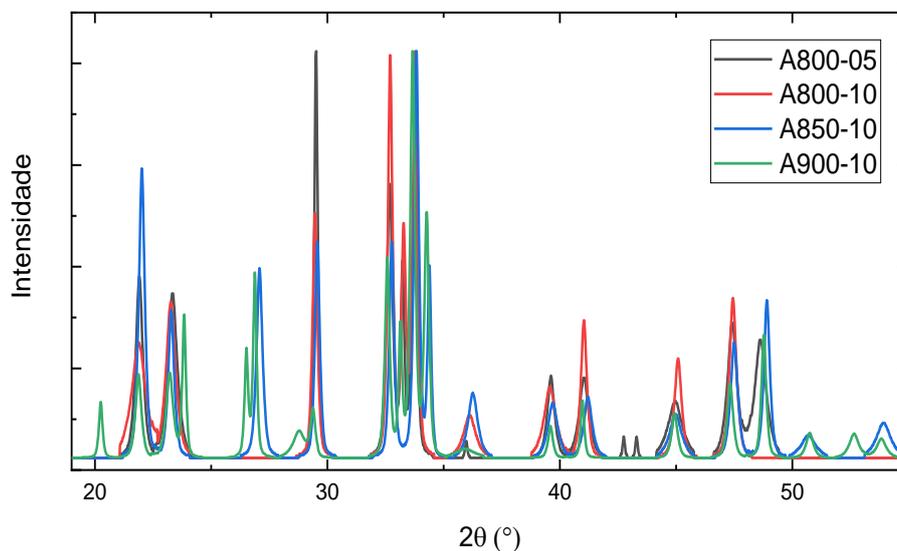


Figura 23 – Difratograma comparando as amostras do tipo A após imersão no SBF.

Nos difratogramas das amostras do tipo A, observadas juntas na figura 23, percebe-se que o padrão de picos praticamente se mantém, com alguma variação na

intensidade deles e, ou, na posição angular. Alguns novos surgiram, como no caso da amostra A900-10, para os ângulos mais extremos, como o de $20,25^\circ$ e $26,51^\circ$, os quais são picos da combeite ($\text{Na}_{4,2}\text{Ca}_{2,8}(\text{Si}_6\text{O}_{18})$) e o $28,83^\circ$ que faz parte do padrão da rhenanite (NaCaPO_4), um composto associado ao fosfato.

Observa-se que os picos de maior destaque estão entre 29° e 35° . Nesse intervalo há o indicativo de presença da fase cristalina combeite ($\text{Na}_{5,27}\text{Ca}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})$), rhenanite (NaCaPO_4), fosfato tricálcio ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), pirofosfato de cálcio ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) e a hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), sendo os últimos 3 os compostos que podem indicar a formação da camada de apatita na superfície do material.

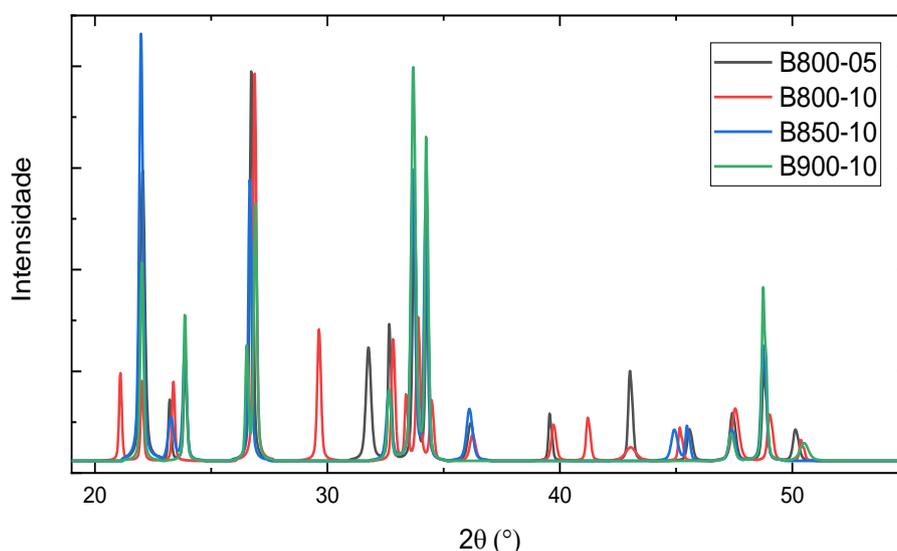


Figura 24 – Difratograma comparando as amostras do tipo B após imersão no SBF.

A figura 24 mostra os difratogramas das diferentes amostras do tipo B sobrepostas. Nela, é possível perceber que há diferenças nos picos e em suas intensidades, diferente da amostra A. A amostra B800-10 foi a que mais apresentou picos em diferentes posições quando comparadas com as demais, como no ângulo de $21,08^\circ$, $29,62^\circ$ e $41,19^\circ$. Esses picos representam respectivamente, o quartzo (SiO_2), o silicato de cálcio (CaSiO_3) e a buchwaldite (NaCaPO_4), sendo esse último um composto com fosfato em sua composição. Destaca-se em 26° e 33° dois tipos de fases da combeite ($\text{Na}_{5,27}\text{Ca}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})$ / $\text{Na}_4(\text{Ca})_3\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$). Em 29° destaca-se um pico para o fosfato de cálcio ($\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_2$), um composto com o fosfato e cálcio presente em sua composição.

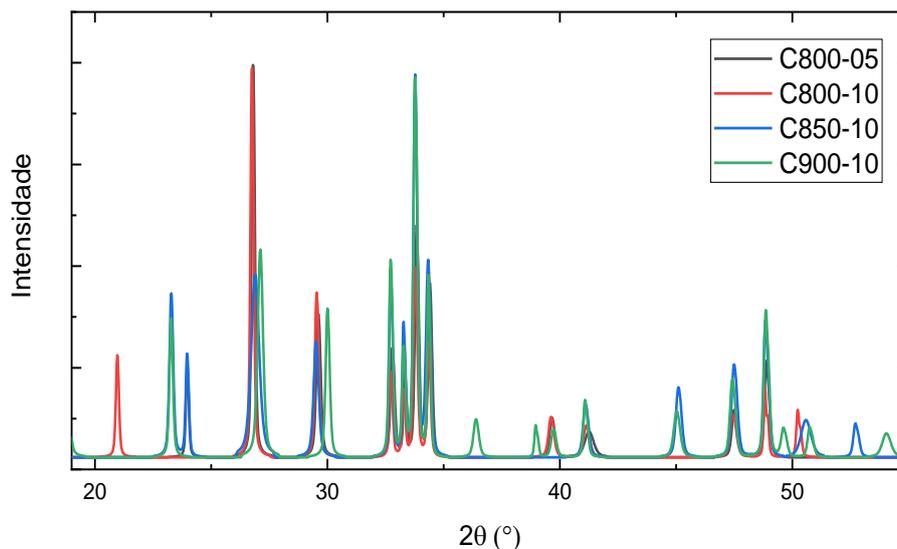


Figura 25 – Difratoograma comparando as amostras do tipo C após imersão no SBF.

Pelo difratograma apresentado na figura 25, vemos a comparação entre os diferentes padrões da amostra C. Alguns compostos aparecem em todas as amostras, porém não necessariamente na mesma posição, como 36,4° (Combeite – $\text{Na}_{5,27}\text{Ca}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})$) para a amostra C900-10, 20,9° (Combeite – $\text{Na}_4\text{Ca}_4(\text{Si}_6\text{O}_{18})$) para a amostra C800-10. Por fim, outras fases estão contidas em algumas amostras, como 23,3° e 45,1°, os quais representam a buchwaldite (NaCaPO_4) para C850-10 e C900-10.

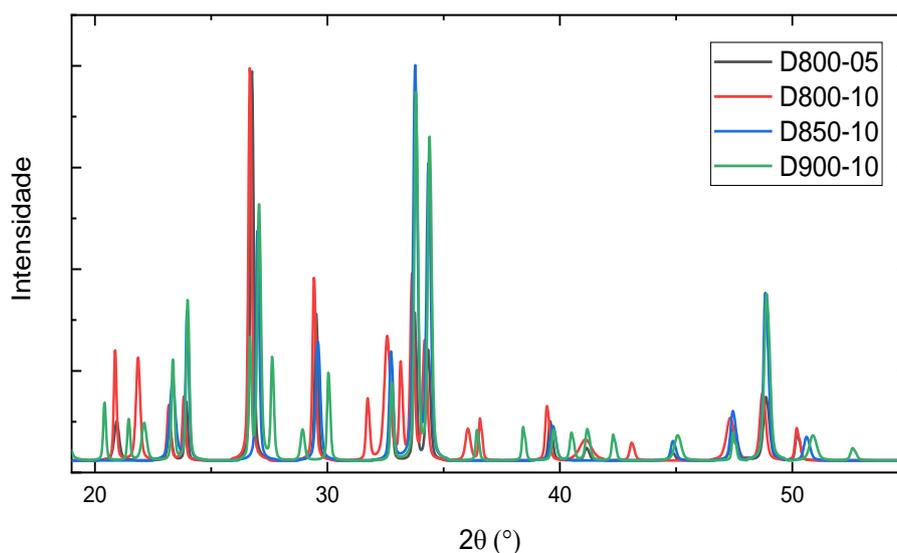


Figura 26 – Difratoograma comparando as amostras do tipo D após imersão no SBF.

A figura 26, mostra as diferentes amostras do tipo D plotadas juntas. Os padrões desse tipo são o que mais se diferem umas das outras, principalmente na D900-10. A amostra D900-10 é a que apresenta maior quantidade de picos e em posições que só aparecem nessa amostra, como nos ângulos de 27,6°, 28,8° e 30° para o fosfato de cálcio ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) e 38,6° para a combeite ($\text{Na}_{5,27}\text{Ca}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})$). Os picos mais sobrepostos estão em 29°, na qual encontra-se um fosfato de sódio e cálcio (NaCaPO_4) e um pirofosfato de cálcio ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$).

Na maioria das amostras, independentemente do tipo e dos parâmetros de forno, aparece a fase combeite, a qual é forte mecanicamente e é capaz de melhorar a rigidez do biovitro-cerâmico, além de manter a bioatividade do material (ZANDI KARIMI; REZABEIGI; DREW, 2018). Nas outras fases encontradas, muitas apresentam cálcio e fosfato, o que pode indicar a formação de uma camada de apatita, pois a liberação de íons de cálcio combinados com íons de fosfato auxiliam a deposição da camada da apatita na superfície do biovitro-cerâmico (ISLAM et al., 2017), como mencionado no capítulo 2.9.

6.1.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

A fim de confirmar as informações obtidas pelos difratogramas das amostras após a imersão no SBF, foi realizado um outro método de caracterização, o FTIR. Com as informações obtidas pela técnica de FTIR, quatro imagens foram geradas. As amostras de mesma composição química foram colocadas em uma mesma figura, diferenciando somente a temperatura e/ou a taxa de aquecimento a qual elas foram submetidas. As amostras do tipo A estão apresentadas na figura 27.

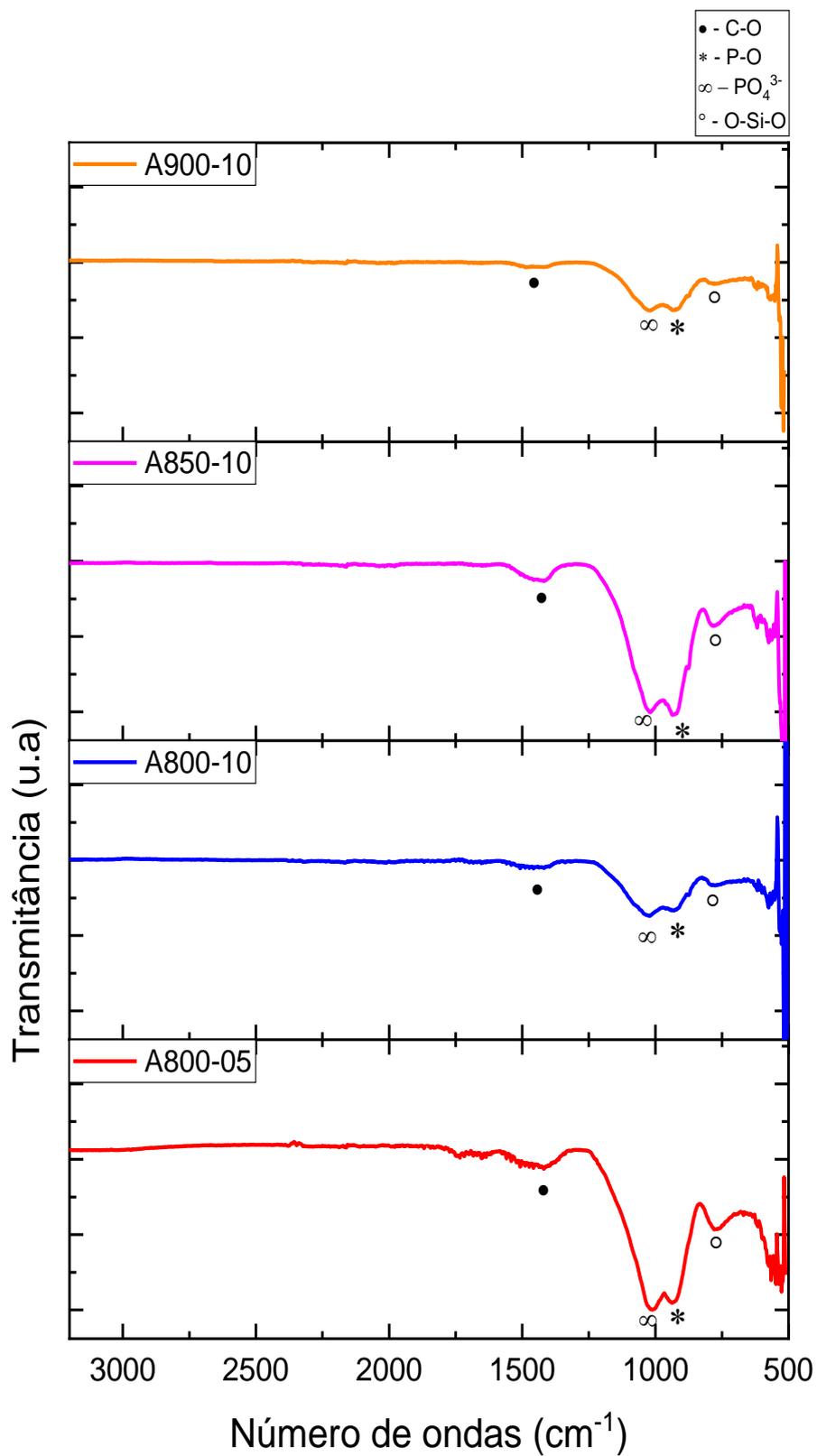


Figura 27 – Espectros FTIR de transmissão das amostras do tipo A após imersão no SBF.

Pela figura 27, nota-se que em todas as amostras do tipo 4, só há a presença de vales abaixo de 1700cm^{-1} . O padrão se repete nas 4 amostras, independente dos parâmetros de forno. Primeiro, vemos próximos a 1400cm^{-1} a existência do grupo funcional de carbonato duplo (C-O), o qual aponta que o aparecimento da hidroxiapatita (HA) foi na forma de hidroxiapatita carbonatada (HCA) (IBRAHIM et al., 2018). Aproximadamente em 1020cm^{-1} temos um modo de alongamento simétrico do grupo PO_4^{3-} (BERZINA-CIMDINA; BORODAJENKO, 2012). O vale seguinte, próximo a 940cm^{-1} , representa a presença de hidroxiapatita amorfa, através do grupo funcional P-O (IBRAHIM et al., 2017). Isso pode indicar a formação da apatita após 1 semana de imersão no SBF (IBRAHIM et al., 2017). Por último, em 770cm^{-1} , encontra-se a vibração de alongamento assimétrico O-Si-O (IBRAHIM et al., 2018). Esse grupo é atribuído às fases SiO_2 encontrada nos difratogramas das respectivas amostras (figura 16, 18, 20 e 22). Pode indicar a formação de uma camada rica em sílica na superfície do vidro após troca iônica entre o vidro e a solução (IBRAHIM et al., 2018).

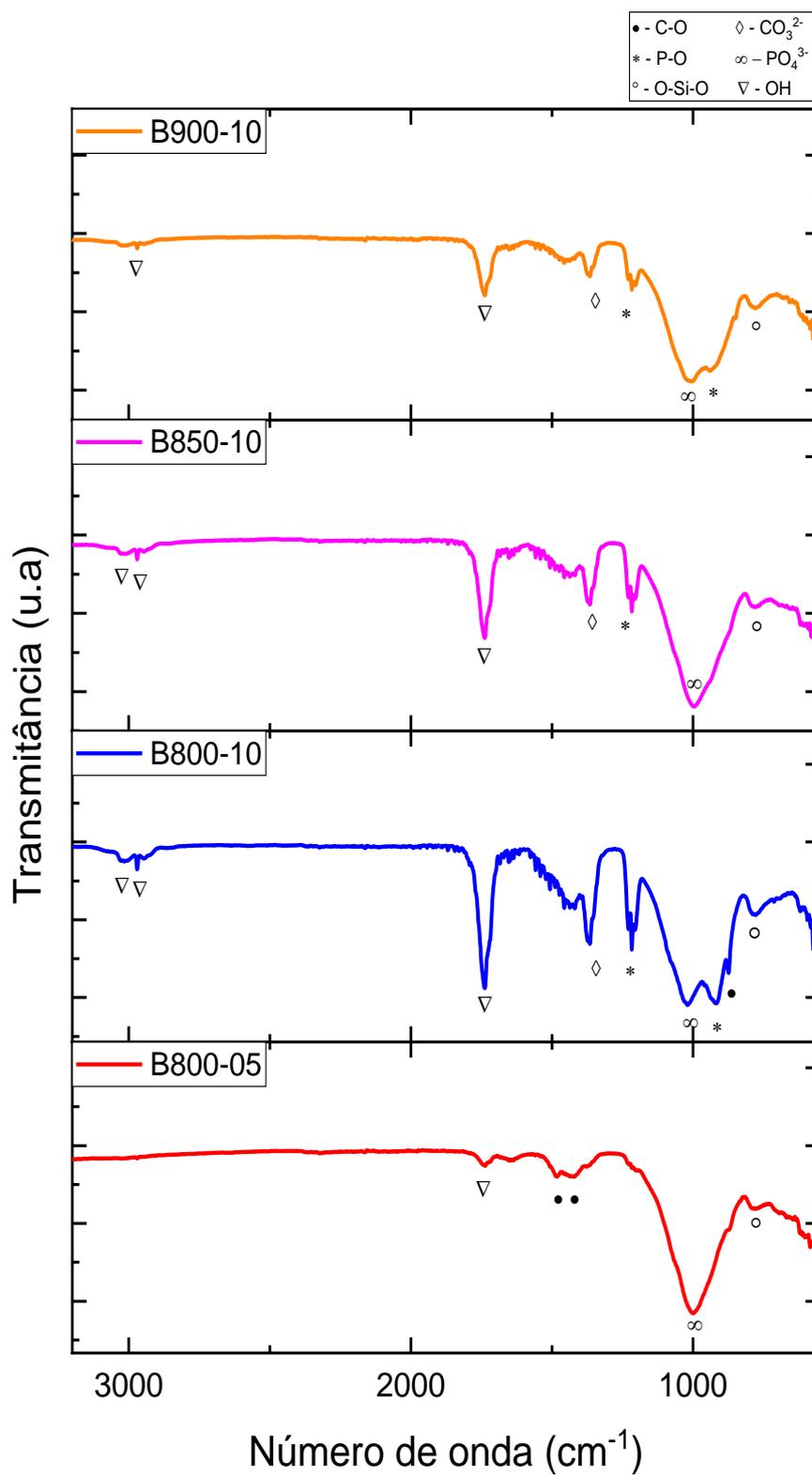


Figura 28 – Espectros FTIR de transmissão das amostras do tipo B após imersão no SBF.

Na figura 28 estão os resultados para as amostras do tipo B. Um ponto em comum das quatro amostras estão em 770cm^{-1} , o qual indica a presença do grupo funcional Si-O ou O-Si-O (IBRAHIM et al., 2018) e está relacionada a fase SiO_2 vista nos difratogramas das amostras (figura 16, 18, 20 e 22) e mostra a formação de uma camada superficial de sílica. Outro ponto visto em todas as amostras é o OH em 1735cm^{-1} (CHUKANOV; CHERVONNYI, 2016), seu aparecimento pode ser pela presença de água incorporada no material. A amostra B800-05 mostra alguns pontos diferentes, como o grupo funcional C-O, que representa o carbonato duplo (IBRAHIM et al., 2018) nos pontos 1481cm^{-1} e 1436cm^{-1} e indica que formou-se a hidroxiapatita no formato HCA. Nessa mesma amostra, em 1001cm^{-1} , há o indicativo do grupo PO_4^{3-} (BERZINA-CIMDINA; BORODAJENKO, 2012). Nas demais amostras, o grupo OH surge entre $3020\text{-}2970\text{cm}^{-1}$ (ADAMS et al., 2013) e o grupo CO_3^{2+} em 1370cm^{-1} que aponta uma atmosfera de CO_2 proveniente da transformação dos carbonatos em óxidos (BERZINA-CIMDINA; BORODAJENKO, 2012). O grupo do P-O aparece em dois pontos, uma em 1217cm^{-1} (IBRAHIM et al., 2017) e outra em 920cm^{-1} (IBRAHIM; MOHAMAD; MOHD NOOR, 2017) e o PO_4^{3-} em 1010cm^{-1} (BERZINA-CIMDINA; BORODAJENKO, 2012). Em todas amostras podemos notar a presença do fosfato, o que pode indicar que houve a formação da apatita após a imersão no SBF por 7 dias (IBRAHIM et al., 2017).

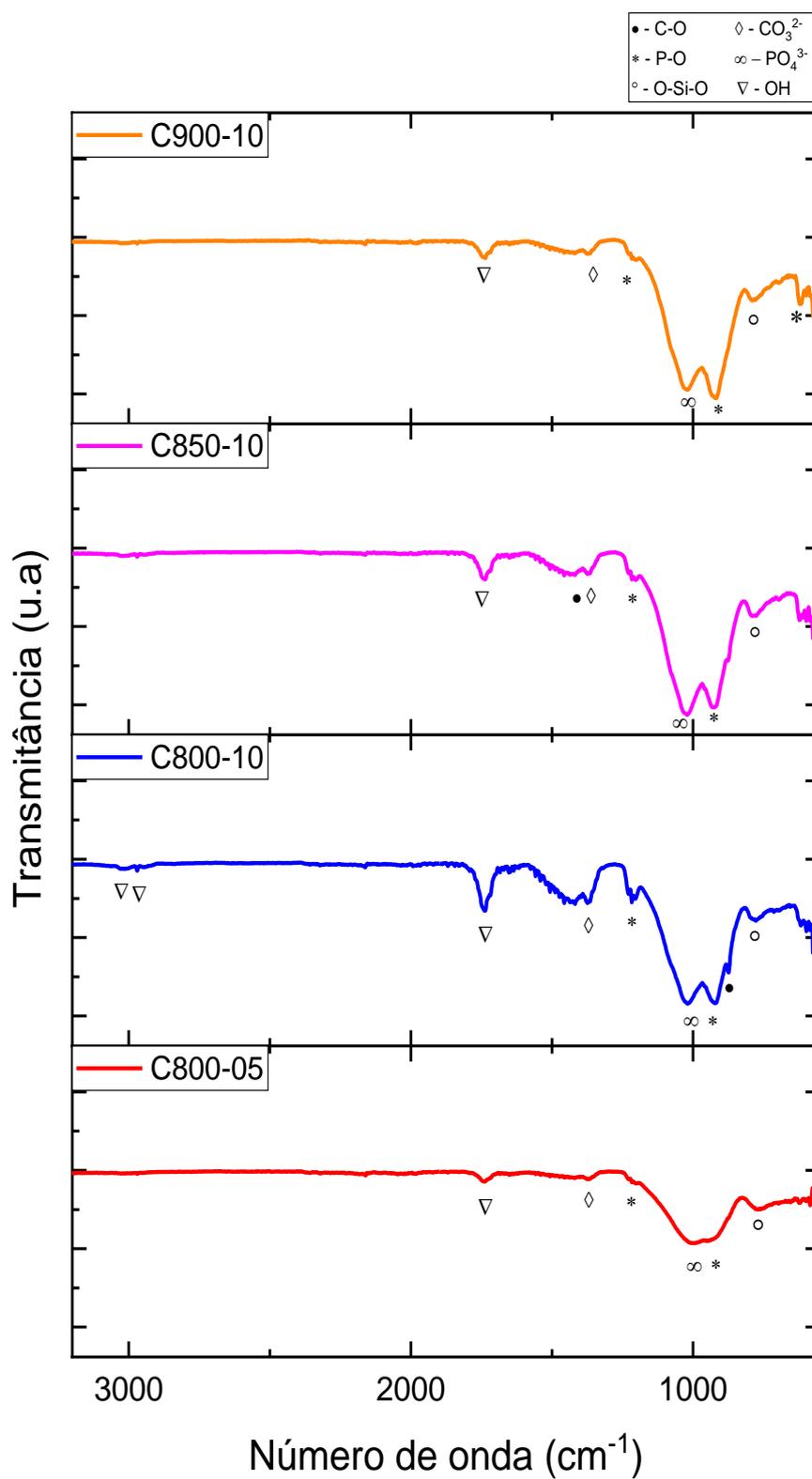


Figura 29 – Espectros FTIR de transmissão das amostras do tipo C após imersão no SBF.

Pela figura 29 observamos o resultado do FTIR para as amostras do tipo C. Percebe-se que estas 4 amostras são muito semelhantes. Em todas há a presença do grupo OH na banda de 1735cm^{-1} (CHUKANOV; CHERVONNYI, 2016), um vale para o CO_3^{2-} em 1373cm^{-1} indicando a presença de uma atmosfera de CO_2 (BERZINA-CIMDINA; BORODAJENKO, 2012), do grupo P-O em 1210cm^{-1} (IBRAHIM et al., 2017) e 920cm^{-1} (IBRAHIM; MOHAMAD; MOHD NOOR, 2017), PO_4^{3-} no ponto 1015cm^{-1} (BERZINA-CIMDINA; BORODAJENKO, 2012) e, por fim, o grupo funcional Si-O ou O-Si-O em 770cm^{-1} (IBRAHIM et al., 2018), que são observados como a fase SiO_2 pelos difratogramas (figura 16, 18, 20 e 22) e apontam a formação de uma camada rica em sílica (IBRAHIM et al., 2018). A diferença fica na amostra C800-10, na qual aparece uma banda para o OH próximo a 3000cm^{-1} (ADAMS et al., 2013) e em 873cm^{-1} o grupo C-O (CHEN et al., 2018). Na amostra C850-10, esse último grupo foi observado na banda 1419cm^{-1} e sugere a formação da HCA (IBRAHIM et al., 2018). Como em todas há a presença de grupos do fosfato, conclui-se que ocorreu a formação da apatita nas amostras após uma semana no SBF (IBRAHIM et al., 2017).

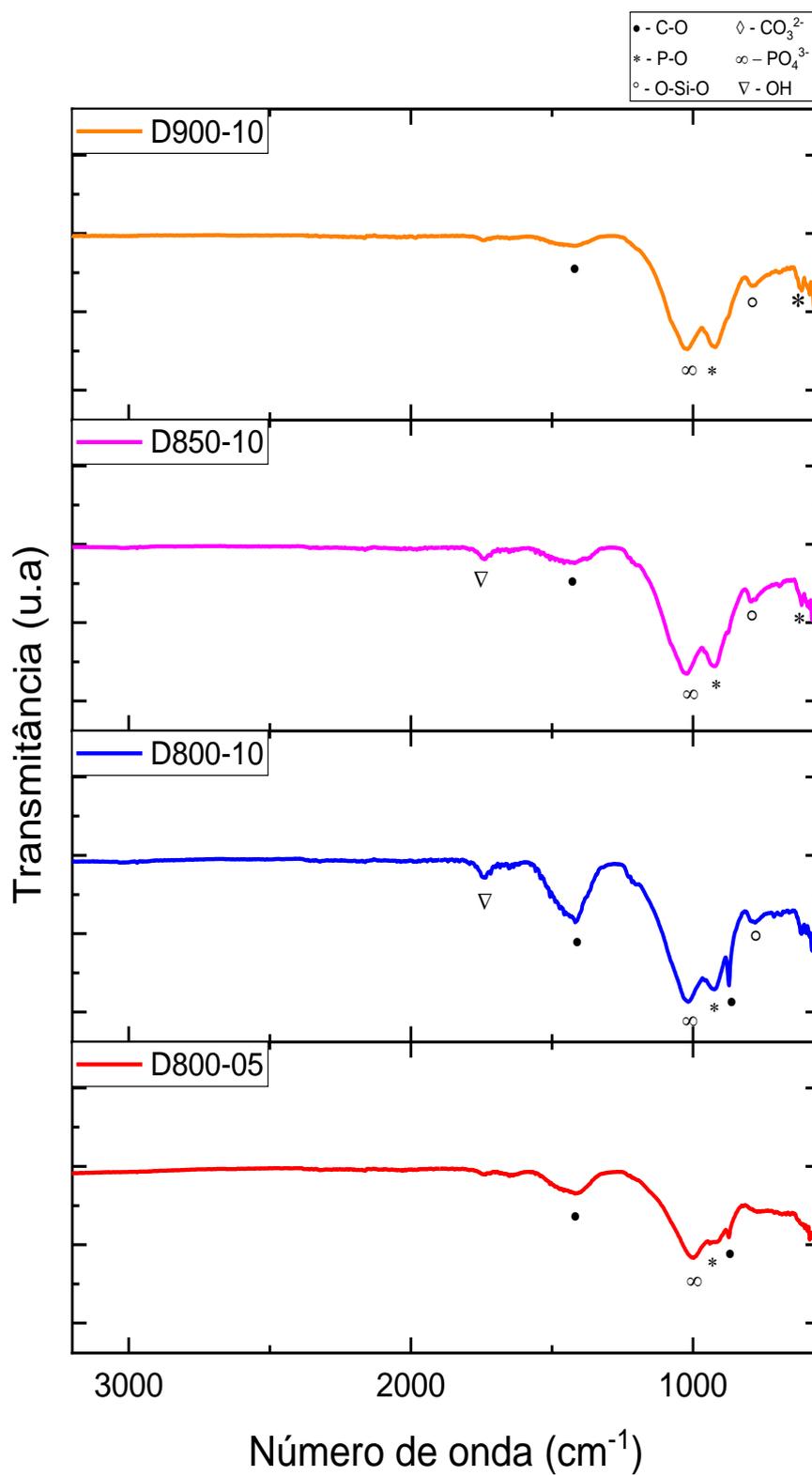


Figura 30 – Espectros FTIR de transmissão das amostras do tipo D após imersão no SBF.

O resultado obtido das análises de FTIR das amostras do tipo D estão na figura 30. Novamente nota-se um padrão nas diferentes amostras, com várias bandas se repetindo. As 4 amostras têm, em 1420cm^{-1} , a indicação da presença do grupo C-O (IBRAHIM et al., 2018), contudo nas duas amostras sinterizadas a 800°C também é observado esse grupo em 870cm^{-1} (CHEN et al., 2018) e eles apontam para o surgimento da HCA. Em 1020cm^{-1} a banda que representa o PO_4^{3-} (BERZINA-CIMDINA; BORODAJENKO, 2012) e, em 920cm^{-1} , o grupo funcional para o P-O (IBRAHIM; MOHAMAD; MOHD NOOR, 2017) são observadas nas 4 amostras. O grupo OH no ponto 1735cm^{-1} (CHUKANOV; CHERVONNYI, 2016) aparece para as amostras D800-10 e D850-10. O grupo funcional Si-O ou O-Si-O aparece nas três amostras sinterizadas com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ no ponto 790cm^{-1} (IBRAHIM et al., 2018). Esse grupo é observado como a fase SiO_2 nos difratogramas de cada amostra (Figura 16, 18, 20 e 22) e a sua presença aponta para o desenvolvimento de uma camada de sílica na superfície do material (IBRAHIM et al., 2018). Nas amostras D850-10 e D900-10 surge um vale na banda 615cm^{-1} que indica, novamente, a presença do grupo P-O (IBRAHIM et al., 2018). O indicativo da aparição do fosfato em todas as amostras sugere que a apatita foi formada durante a semana que as pastilhas permaneceram mergulhadas no SBF (IBRAHIM et al., 2017).

O biovidro é um material amorfo, pois é resfriado rapidamente. Como observou-se fases cristalinas, pelo resfriamento no forno, o material formado é biovitro-cerâmica. Houve uma dificuldade nas tentativas de se obter um biovidro, pois não havia a disponibilidade de um forno que suportasse altas temperaturas por um longo período, além disso a obtenção de cadinho de platina se tornou inviável. Por esses motivos optou-se por fazer biovitro-cerâmicos.

Com os resultados vistos no DRX e no FTIR, nota-se indícios de que nas amostras do tipo A existe a possibilidade de o material ser biocompatível, pelo aparecimento de fosfato, principalmente ligado ao cálcio, o qual leva a formação da camada de apatita (ISLAM et al., 2017). Observou-se esses compostos nos difratogramas de todas as amostras desse tipo, mas principalmente na amostra A800-10, na qual a hidroxiapatita surgiu em alguns ângulos com picos evidentes.

A identificação dos picos é relativamente difícil no DRX por causa da adição de muitos compostos. Isso foi necessário, pois na análise de dados houve os indicativos de tais compostos como sendo os mais prováveis. Verificou-se que os elementos

presentes eram esperados, principalmente para avaliar os indícios da formação de uma camada de apatita e, conseqüentemente, a sua bioatividade. As amostras sinterizadas à 800°C, tanto com 5°C/min de taxa de aquecimento quanto com 10°C/min, apresentaram resultados melhores que nas outras duas temperaturas. Muito pode estar relacionado as amostras sinterizadas nas maiores temperaturas apresentarem mais fases cristalinas e, conseqüentemente, menor a formação da fase apatita devido ao menor tempo de imersão.

A análise do FTIR feita nas amostras do tipo B, mostra a presença do grupo PO_4^{3-} e do grupo P-O nas quatro situações. Contudo, somente na amostra B900-10, pelo seu difratograma, não foi possível observar picos que indicassem a presença desse grupo. Acredita-se que, na escolha das fichas que mais se ajustaram ao padrão do material, as referências que continham fosfato em sua composição não apresentaram muitos picos correspondentes aos encontrados nas amostras, por isso foram considerados outros que tinham mais semelhança. Mas isso não exclui a existência desses compostos. Com outras análises é possível confirmar se realmente esses grupos estão presente na amostra.

Nas amostras do tipo C, tanto no FTIR quanto no DRX verifica-se a presença de fosfato com alguma intensidade em todas as variações. No primeiro, os dois grupos funcionais PO_4^{3-} e P-O são destaques, aparecendo como grandes vales. Já no segundo, não são exatamente os mesmos compostos com o fosfato em sua composição que aparece nas quatro variações, mas ainda pode-se dizer que existe a possibilidade de formação da camada de apatita em suas superfícies.

Por último, observam-se compostos com fosfato e cálcio em sua composição em todas as amostras do tipo D. Isso é confirmado pelo FTIR, no qual os maiores vales correspondem a compleição dos grupos PO_4^{3-} e P-O. Os difratogramas das quatro variantes mostram picos que representam compostos que contém fosfato e cálcio como base. Então, a formação da camada de apatita na superfície dessas amostras é passível de ocorrer.

7 Conclusões

Nesta dissertação buscou-se desenvolver um biovidro ou biovitro-cerâmico utilizando como matéria-prima base um tipo de vidro proveniente da reciclagem. Foram investigadas quatro séries diferentes, cada qual contendo uma determinada quantidade de vidro. A primeira série utilizou 90% de seu peso derivado do vidro reciclado. Na segunda série, 80% da sua matéria-prima base veio do vidro de reciclagem. Na série seguinte, houve uma redução de 10% em relação a série anterior na quantidade de vidro reciclado utilizado. Por fim, na última série, 60% do material utilizado para sua elaboração provém da reciclagem do vidro. Cada uma dessas séries foram sinterizadas em quatro condições diferentes, com variações na temperatura do forno e na taxa de aquecimento. As amostras obtidas foram caracterizadas pela redução mássica, densidade, composição química e por estudos *in vitro* em meio acelular.

Com os resultados adquiridos é possível chegar nas seguintes conclusões:

- A preparação das amostras ocorreu de maneira satisfatória. Após a sinterização, a redução de massa de todas as amostras ficou próxima aos valores estimados. Isso é um indicativo que todo o carbonato utilizado foi transformado em seu respectivo óxido.
- A partir do DRX, verificou-se a presença de fases cristalinas, o que evidencia a formação de um biovitro-cerâmico.
- Todas as amostras sinterizadas a 900°C apresentaram densidade próxima à densidade do biovidro, o que corrobora com o esperado de acordo com a literatura, onde espera-se que maiores temperaturas de sinterização tendem a maior densificação do corpo. Observou-se, também, que todas as amostras do grupo A apresentaram valores de densidade próximos à densidade do biovidro. Estas amostras apresentam 90% de vidro reciclado na sua composição, sem a adição de grande quantidade de carbonatos geradores de gás. Isso implicaria numa menor geração de poros durante a sinterização e, conseqüente, maior densificação destas amostras.
- Os difratogramas das amostras antes do período no SBF mostram, para a grande maioria, a presença da fase combeite, uma fase a base de

silicato, que traz benefícios mecânicos ao material. Após os sete dias imersos no SBF, observou-se muitos compostos com fosfato e cálcio como parte de sua composição. Principalmente na amostra A800-10, na qual essa análise mostrou a presença da hidroxiapatita. Isso indica a probabilidade de a camada de apatita ser formada na superfície dos materiais testados.

- Os espectros FTIR em todas as amostras mostraram a presença de um modo de alongamento simétrico do grupo PO_4^{3-} , além da presença de hidroxiapatita amorfa, através do grupo funcional P-O. A existência desses grupos indicam a possibilidade de os materiais serem bioativos.

Com esses primeiros dados, observa-se um indicativo, uma possibilidade na utilização de um vidro de janela para elaborar materiais passíveis de serem utilizados no tratamento da saúde humana, como os biomateriais. Esses estudos são iniciais e necessitam de muitas outras análises complementares, contudo os resultados encontrados nesse trabalho podem ser utilizados como ponto de partida para a busca de biomateriais mais baratos, ecológicos e eficientes.

Algumas sugestões relativas a esta dissertação podem ser exploradas em trabalhos futuros como:

- Fusão das matérias-primas para obter os novos biovidros, ao invés da sinterização;
- Utilização de diferentes quantidades de vidro e óxidos;
- Testes com vidros de reciclagem de outras fontes e diferentes composições;
- Busca pela composição próxima de diferentes tipos de biovidros, como o 52S4.6 (52,1% SiO_2 ; 21,5% Na_2O ; 23,8% CaO e 2,6% P_2O_5) e o 46SF (46,1% SiO_2 ; 24,4% Na_2O ; 16,14% CaO ; 10,76% CaF_2 e 2,6% P_2O_5) entre outros;
- Períodos maiores de imersão no SBF;
- Estudo das propriedades mecânicas das amostras;
- Estudos mais detalhado da morfologia com microscopia eletrônica.

8 Referências

ADAMS, Luqman A. et al. Sol-Gel Synthesis of SiO₂-CaO-Na₂O-P₂O₅ Bioactive Glass Ceramic from Sodium Metasilicate. [s. l.], v. 2013, n. January, p. 11–15, 2013.

BARRÈRE, F. et al. Physical and chemical characteristics of Plasma-Sprayed and Biomimetic Apatite Coating. In: (H. Ohgushi, T. Yoshikawa, G. W. Hastings, Eds.) **BIOCERAMICS 1999**, Nara. **Anais...** Nara: WORLD SCIENTIFIC, 1999. Disponível em: <http://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/9789814291064_0030>

BERZINA-CIMDINA, Liga; BORODAJENKO, Natalija. Research of Calcium Phosphates Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy. **Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology**, [s. l.], 2012.

BORSARI, Veronica et al. Comparative in vitro study on a ultra-high roughness and dense titanium coating. **Biomaterials**, [s. l.], 2005.

BRÅNEMARK, P. I. **The Osseointegration Book: From Calvarium to Calcaneus**. 1st. ed. [s.l.] : Quintessence Publishing, 2005. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=6sRpAAAAMAAJ>>

BRANEMARK, Per-Ingvar. Introduction to Osseointegration. In: BRANEMARK, Per-Ingvar; ZARB, George A.; ALBREKTSSON, Tomas (Eds.). **Tissue-integrated prostheses: Osseointegration in clinical dentistry**. 1st. ed. Chicago: Quintessence, 1985. p. 11–76.

BRISTOT MENEGON, Vilmar. **Máquinas e Equipamentos para Cerâmica**. 1^a ed. Criciúma: Editora e Livraria Luana Ltda, 1996.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência E Engenharia De Materiais - Uma Introdução**. [s.l.] : LTC, 2016. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=AQ8XvgAACAAJ>>

CAMPOS, João Vitor et al. Análise comparativa entre diferentes ensaios porosimétricos em alumina macroporosa. **Revista Materia**, [s. l.], v. 22, 2017.

CARNEIRO, Andréa Cristiane de Souza. **Obtenção de Cerâmicas à Base de Tricálcio Fosfatos Utilizando Óxido de Magnésio como Aditivo**. 2007. UFRN, [s. l.], 2007.

CARTER, C. Barry; NORTON, M. Grant. Introduction. In: **Ceramic Materials: Science and Engineering**. New York, NY: Springer New York, 2013. p. 3–15.

CESAR, Ana Paula; DE PAULA, Debora Almeida; KROM, Valdevino. Importância da Reciclagem do Vidro. In: IV ENCONTRO LATINO AMERICANO DE PÓS-GRADUAÇÃO 2004, São José dos Campos. **Anais...** São José dos Campos: Universidade do Vale do Paraíba, 2004.

CHEMICALAID. **Estequiometria da reação $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$** . 2020a. Disponível em:

<<https://pt.intl.chemicalaid.com/tools/reactionstoichiometry.php?equation=CaCO3+%3D+CaO+%2B+CO2>>. Acesso em: 8 abr. 2020.

CHEMICALAID. **Estequiometria da reação $\text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2$** . 2020b. Disponível em:

<<https://pt.intl.chemicalaid.com/tools/reactionstoichiometry.php?equation=Na2CO3+%3D+Na2O+%2B+CO2>>. Acesso em: 8 abr. 2020.

CHEN, Jianhui et al. Preparation and characterization of bioactive glass tablets and evaluation of bioactivity and cytotoxicity in vitro. **Bioactive Materials**, [s. l.], v. 3, n. 3, p. 315–321, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2017.11.004>>

CHUKANOV, Nikita V.; CHERVONNYI, Alexandr D. **Infrared Spectroscopy of Minerals and Related Compounds**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://books.google.com/books?id=GOW9CwAAQBAJ&pgis=1>>

DAGUANO, Juliana Kelmy Macário de Faria. **Biovidros e vitrocerâmicos bioativos do sistema $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-MgO}$ para aplicações biomédicas: processamento e caracterizações estruturais, mecânicas e biológicas**. 2011. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais), USP, Lorena, 2011.

DENTAL MAGAZIN. **IMPLANTAT OBERFLÄCHEN: Die Mischung macht's**. 2013. Disponível em: <www.dentalmagazin.de/expertenzirkel/implantatoberflaechen-die-mischung-machts/#24>. Acesso em: 10 mar. 2020.

DORLAND, W. A. N. **Dorland's Illustrated Medical Dictionary**. 32nd. ed. Philadelphia: Elsevier Saunders, 2011.

DOROZHUKIN, Sergey V. Calcium orthophosphates in nature, biology and medicine. **Materials**, [s. l.], v. 2, n. 2, p. 399–498, 2009.

EL-MELIEGY, Emad; VAN NOORT, Richard. **Glasses and Glass Ceramics for Medical Applications**. New York, NY: Springer New York, 2012. v. 9781461412
Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-1-4614-1228-1>>

GUTIERRES, Manuel et al. Substitutos ósseos: Conceitos gerais e estado actual. **Arquivos de Medicina**, [s. l.], v. 19, n. 4, p. 153–162, 2005.

HELMUS, Michael N.; TWEDEN, Katherine. Materials Selection. In: WISE, Donald Lee (Ed.). **Encyclopedic Handbook of Biomaterials and Bioengineering: v. 1-2. Materials**. 1. ed. New York, NY: CRC Press, 1995. p. 27–59.

HENCH, Larry L. Bioceramics: from concept to clinic. **Journal of the American Ceramic Society**, [s. l.], v. 74, p. 1487–1510, 1991.

HENCH, Larry L.; ANDERSSON, Orjan. Bioactive Glasses. In: HENCH, Larry L. (Ed.). **An Introduction to Bioceramics**. 2nd. ed. Singapore: Imperial College Press, 2013. p. 49–69.

HENCH, Larry L.; WILSON, June. Introduction. In: HENCH (Ed.). **An Introduction to Bioceramics**. 2nd. ed. Singapore: Imperial College Press, 2013. p. 1–26.

HÖLAND, Wolfram; BEALL, George H. **Glass-Ceramic Technology**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2012. v. 69 Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/9781118265987>>

HULBERT, Samuel L. The Use of Alumina and Zirconia in Surgical Implants. In: HENCH, Larry L. (Ed.). **An Introduction to Bioceramics**. 2nd. ed. Singapore: Imperial College Press, 2013. p. 27–47.

IBRAHIM, Nurul Farhana et al. Apatite formation on melt-derived bioactive glass powder based on SiO₂-CaO-Na₂O-P₂O₅ system. **Ceramics International**, [s. l.], v. 43, n. 15, p. 11676–11685, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.356>>

IBRAHIM, Nurul Farhana et al. Melt-derived bioactive glass based on SiO₂-CaO-Na₂O-P₂O₅ system fabricated at lower melting temperature. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 732, p. 603–612, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.235>>

IBRAHIM, Nurul Farhana; MOHAMAD, Hasmaliza; MOHD NOOR, Siti Noor Fazliah. Characterization on melt-derived bioactive glass powder from SiO₂-CaO-Na₂O-P₂O₅

system. **Journal of Non-Crystalline Solids**, [s. l.], v. 462, p. 23–31, 2017.

ISLAM, Md Towhidul et al. Bioactive calcium phosphate–based glasses and ceramics and their biomedical applications: A review. **Journal of Tissue Engineering**, [s. l.], v. 8, 2017.

JUNQUEIRA, Luiz C.; CARNEIRO, José. **Histologia Básica**. 13° ed. Rio de Janeiro: GEN, 2017.

KARAMANOV, Alexander et al. Properties of sintered glass-ceramics in the diopside–albite system. **Ceramics International**, [s. l.], v. 30, n. 8, p. 2129–2135, 2004. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884204000136>>

KARAMANOV, Alexander; PELINO, Mario. Sinter-crystallisation in the diopside-albite system. Part I. Formation of induced crystallisation porosity. **Journal of the European Ceramic Society**, [s. l.], v. 26, n. 13, p. 2511–2517, 2006.

KAUR, Gurbinder. The Potential of Glasses /Ceramics as Bioactive Materials. In: [s.l: s.n.]. p. 99–143.

KOHN, David H.; DUCHEYNE, Paul. Materials for Bone and Joint Replacement. In: **Materials Science and Technology**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.

KOKUBO, Tadashi; TAKADAMA, Hiroaki. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? **Biomaterials**, [s. l.], v. 27, n. 15, p. 2907–2915, 2006.

LAING, P. G. Corrosion and Degradation of Implant Materials, 1978. **ASTM Special Technical Publication**, [s. l.], p. 199–211, 1979.

LOPES, João Henrique. **Biovidros Derivados do 45S5: Os Efeitos do Nb2O5 ou da Modificação da Superfície com Ca²⁺ Sobre a Estrutura e Bioatividade**. 2015. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais), UNICAMP, Campinas, 2015.

LÚCIO, Miguel Angel do Monte. **PROPRIEDADES MECÂNICAS E ESTRUTURAIS DO OSSO TRABECULAR**. 2008. Universidade Técnica de Lisboa, [s. l.], 2008.

MARKET HOUSE BOOKS (ED.). **A Dictionary of Scientists**. [s.l.] : Oxford University Press, 1999. Disponível em: <<http://www.oxfordreference.com/view/10.1093/acref/9780192800862.001.0001/acref-9780192800862>>

MARKETSANDMARKETS. **Biomaterials Market by Type of Materials & By Application - Global Forecast to 2024**. 2019. Disponível em: <https://www.reportlinker.com/p04604339/Biomaterials-Market-by-Type-of-Materials-Application-Global-Forecast-to.html?utm_source=PRN>. Acesso em: 27 mar. 2020.

MENASSA, Mélanie; NGUYEN, Thomas T. Loading Strategies. In: EMAMI, Elham; FEINE, Jocelyne (Eds.). **Mandibular Implant Prostheses**. Cham: Springer International Publishing, 2018. p. 175–184.

MERCIER, Jean P.; ZAMBELLI, Gérald; KURZ, Wilfried. Materials. In: **Introduction to Materials Science**. [s.l.] : Elsevier, 2002. p. 1–16.

NAVARRO, M. et al. Biomaterials in orthopaedics. **Journal of the Royal Society Interface**, [s. l.], v. 5, n. 27, p. 1137–1158, 2008.

OYANE, Ayako et al. Preparation and assessment of revised simulated body fluids. **Journal of Biomedical Materials Research**, [s. l.], v. 65A, n. 2, p. 188–195, 2003. Disponível em: <<https://academic.oup.com/toxsci/article-lookup/doi/10.1093/toxsci/16.3.401>>

PARK, Joon; LAKES, R. S. **Biomaterials: An introduction**. 3rd. ed. [s.l.] : Springer New York, 2007.

PINA, S.; REIS, R. L.; OLIVEIRA, J. M. Ceramic Biomaterials for Tissue Engineering. In: **Fundamental Biomaterials: Ceramics**. [s.l.] : Elsevier, 2018. p. 95–116.

PIRES, Ana Luiza R.; BIERHALZ, Andréa C. K.; MORAES, Ângela M. Biomateriais: Tipos, aplicações e mercado. **Química Nova**, [s. l.], v. 38, n. 7, p. 957–971, 2015.

PLEWINSKI, Manja et al. The effect of crystallization of bioactive bioglass 45S5 on apatite formation and degradation. **Dental Materials**, [s. l.], v. 29, n. 12, p. 1256–1264, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.dental.2013.09.016>>

RATNER, Buddy D. **A History of Biomaterials Biomaterials Science: An Introduction to Materials: Third Edition** Academic Press, , 2013. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080877808001546>>. Acesso em: 5 mar. 2020.

SHIU, Hoi Ting et al. Formation of blood clot on biomaterial implants influences bone healing. **Tissue Engineering - Part B: Reviews**, [s. l.], v. 20, n. 6, p. 697–712, 2014.

SIQUEIRA, Renato Luiz; ZANOTTO, Edgar Dutra. Biosilicato®: Histórico De Uma Vitrocerâmica Brasileira De Elevada Bioatividade. **Química Nova**, [s. l.], v. 34, n. 7, p. 1231–1241, 2011.

TAKADAMA, Hiroaki et al. ROUND-ROBIN TEST OF SBF FOR <I>IN VITRO</I> MEASUREMENT OF APATITE-FORMING ABILITY OF SYNTHETIC MATERIALS. **Phosphorus Research Bulletin**, [s. l.], v. 17, p. 119–125, 2004. Disponível em: <https://www.jstage.jst.go.jp/article/prb1992/17/0/17_119/_article>

TEOH, Swen Hin. Introduction to Biomaterials And Bioprocessing - An Overview. In: **Engineering Materials for Biomedical Applications**. Singapore: World Scientific, 2004. p. 1–15.

WANG, Min. Bioactive Materials and Processing. [s. l.], p. 1–82, 2004.

ZANDI KARIMI, Alireza; REZABEIGI, Ehsan; DREW, Robin A. L. Crystallization behavior of combeite in 45S5 Bioglass® via controlled heat treatment. **Journal of Non-Crystalline Solids**, [s. l.], v. 502, n. June, p. 176–183, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.09.003>>

Apêndice A – Cálculos da quantidade de matéria-prima para elaboração das amostras

Partimos da composição do vidro, verificada pela FRX, para determinar qual a quantidade de SiO_2 , CaO , Na_2O e P_2O_5 necessária para chegar à composição do biovidro 45S5 para os 4 tipos de amostras.

Primeiro, precisamos determinar a porcentagem que cada componente do vidro representa para as diferentes amostras. Então, é necessário multiplicar a porcentagem de vidro que cada amostra vai ter com a porcentagem de cada componente. Por exemplo, para a amostra C (70% de vidro), multiplicamos 70% com os valores da tabela 6. Esse valor representa quanto do peso total esse componente contribui.

Com essas informações, podemos calcular a porcentagem que falta para chegar no objetivo, fazendo a subtração entre a porcentagem que o vidro possui de cada componente para um determinado tipo de amostra com a quantidade necessária. A próxima tabela (26) mostra o resultado dessas diferenças.

Tabela 27 – Porcentagem de óxido necessário para chegar na composição desejada nas amostras do tipo A, B, C e D.

	Objetivo	Vidro				Óxidos Necessários			
		Tipo A	Tipo B	Tipo C	Tipo D	Tipo A	Tipo B	Tipo C	Tipo D
SiO_2	45,0%	45,31%	40,27%	35,24%	30,20%	0,00%	4,73%	9,76%	14,80%
CaO	24,5%	17,81%	15,83%	13,86%	11,88%	6,69%	8,67%	10,64%	12,62%
Na_2O	24,5%	15,81%	14,06%	12,30%	10,54%	8,69%	10,44%	12,20%	13,96%
P_2O_5	6,0%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	6,00%	6,00%	6,00%	6,00%

Com tais porcentagens podemos calcular a quantidade de cada material para elaborar 1g de amostra. Para isso multiplicamos a porcentagem de óxido necessário com o peso desejado, que nesse caso é 1g. O resultado desse cálculo está na tabela 27. O total é maior que 1g por causa dos outros compostos que fazem parte da composição original do vidro, mas que foram desconsiderados. Caso o vidro fosse feito somente de SiO_2 , CaO e Na_2O , o total seria 1g, pois a massa necessária de vidro seria menor.

Tabela 28 – Quantidade de óxidos necessários para elaboração das amostras.

	Massa (g)			
	Tipo A	Tipo B	Tipo C	Tipo D
Vidro	0,9000	0,8000	0,7000	0,6000
SiO ₂	0,0000	0,0473	0,0976	0,1480
CaO	0,0669	0,0867	0,1064	0,1262
Na ₂ O	0,0869	0,1044	0,1220	0,1396
P ₂ O ₅	0,0600	0,0600	0,0600	0,0600
Total	1,1137	1,0984	1,0861	1,0738

Temos a massa de todos os óxidos necessários, contudo, na mistura não foi utilizado CaO e Na₂O, e sim CaCO₃ e Na₂CO₃. Por esse motivo, precisamos calcular a quantidade necessária desses carbonatos. Isso é necessário, pois durante a transformação para o óxido, ocorre a liberação de CO₂, conforme explicado no capítulo 5. Fazendo o cálculo da reação estequiométrica para cada tipo de amostra, obtemos, por fim, a quantidade necessária de material utilizada para elaborar cada amostra. Esse resultado encontra-se descrito na tabela 28.

Tabela 29 – Quantidade de cada composto para elaboração das amostras.

	Massa (g)			
	Tipo A	Tipo B	Tipo C	Tipo D
Vidro	0,9000	0,8000	0,7000	0,6000
SiO ₂	0,0000	0,0473	0,0976	0,1480
CaCO ₃	0,1196	0,1552	0,1900	0,2253
Na ₂ CO ₃	0,1488	0,1778	0,2087	0,2387
P ₂ O ₅	0,0600	0,0600	0,0600	0,0600
Total	1,2284	1,2403	1,2563	1,2720

Apêndice B – Cálculo da densidade teórica das amostras

Antes de determinar a densidade teórica das amostras, é necessário determinar qual a densidade do vidro que foi utilizado nesse trabalho. Para isso foi utilizado o Método dos Fatores Aditivos (EL-MELIEGY; VAN NOORT, 2012). Nesse método é utilizado a densidade de cada óxido que compõe o vidro e a porcentagem que esse óxido representa no peso do material.

Primeiro é calculado o volume que cada óxido ocupa. Em seguida o volume total é calculado, através da soma de cada volume individual. Por fim, a densidade é calculada. Essas três equações estão escritas abaixo em ordem.

$$V_A = \frac{\% \text{Peso do Óxido } A}{100\rho_A} \quad (8)$$

$$V_T = V_A + V_B + V_C + \dots \quad (9)$$

$$\rho = m/V = \frac{1}{V_T} \quad (10)$$

Na tabela 29 estão todas as informações necessárias para calcular a densidade do vidro, além do seu valor encontrado.

Tabela 30 – Dados para o cálculo da densidade do vidro utilizado.

Óxido	Densidade (g/cm ³)	% de Peso	Volume (cm ³)	Volume Total (cm ³)	Densidade do Vidro (g/cm ³)
SiO ₂	2,2	50,34	0,2288		
CaO	3,32	19,79	0,0596		
Na ₂ O	2,27	17,57	0,0773		
MgO	3,65	8,53	0,0234		
Al ₂ O ₃	3,99	1,25	0,0031	0,4013	2,4918
Fe ₂ O ₃	5,24	1,11	0,0021		
SO ₃	1,92	0,91	0,0047		
K ₂ O	2,32	0,49	0,0021		

O cálculo da densidade teórica de cada amostra é semelhante. Primeiro precisamos saber quanto cada elemento corresponde no peso total da amostra. Nesse caso, o vidro foi considerado como um óxido “novo”, ou seja, ele foi considerado como se fosse único e não a união de diversos óxidos. A massa de cada óxido foi apresentada na tabela 27. Ao fazer a divisão entre a massa de cada composto pela massa total obtemos a porcentagem que cada um representa no peso total. Nas próximas tabelas (30, 31, 32 e 33) estão detalhadas além dessas porcentagens, todas as outras informações necessárias para o cálculo da densidade teórica das amostras do tipo A, B, C e D, respectivamente.

Tabela 31 – Dados para o cálculo da densidade teórica da amostra A.

Óxido	Densidade (g/cm ³)	% de Peso	Volume (cm ³)	Volume Total (cm ³)	Densidade Teórica da Amostra A (g/cm ³)
SiO ₂	2,20	0,00	0,0000		
CaO	3,32	6,00	0,0181		
Na ₂ O	2,27	7,80	0,0344	0,4002	2,4990
P ₂ O ₅	2,30	5,39	0,0234		
Vidro	2,49	80,81	0,3243		

Tabela 32 – Dados para o cálculo da densidade teórica da amostra B.

Óxido	Densidade (g/cm ³)	% de Peso	Volume (cm ³)	Volume Total (cm ³)	Densidade Teórica da Amostra B (g/cm ³)
SiO ₂	2,20	4,30	0,0196		
CaO	3,32	7,89	0,0238		
Na ₂ O	2,27	9,51	0,0419	0,4013	2,4921
P ₂ O ₅	2,30	5,46	0,0238		
Vidro	2,49	72,83	0,2930		

Tabela 33 – Dados para o cálculo da densidade teórica da amostra C.

Óxido	Densidade (g/cm ³)	% de Peso	Volume (cm ³)	Volume Total (cm ³)	Densidade Teórica da Amostra C (g/cm ³)
SiO ₂	2,20	8,99	0,0409		
CaO	3,32	9,80	0,0295		
Na ₂ O	2,27	11,23	0,0495	0,4025	2,4842
P ₂ O ₅	2,30	5,52	0,0240		
Vidro	2,49	64,54	0,2587		

Tabela 34 – Dados para o cálculo da densidade teórica da amostra D.

Óxido	Densidade (g/cm ³)	% de Peso	Volume (cm ³)	Volume Total (cm ³)	Densidade Teórica da Amostra D (g/cm ³)
SiO ₂	2,20	13,78	0,0626		
CaO	3,32	11,76	0,0354		
Na ₂ O	2,27	13,00	0,0573	0,4038	2,4762
P ₂ O ₅	2,30	5,59	0,0243		
Vidro	2,49	55,88	0,2242		