4.4.2 **Avaliação da bioatividade**

O primeiro requisito para um material ser bioativo e poder se ligar ao tecido ósseo vivo é a capacidade de formação de uma camada hidroxicarbonatoapatita (HCA) em sua superfície [92]. Este fenômeno pode ser avaliado e reproduzido *in vitro* usando uma solução que mimetize o fluido corpóreo, contendo concentração de íons similar ao do plasma sanguíneo. A solução acelular e aproteica SBF-K9, é a solução atualmente mais utilizada em testes *in vitro*. Assim, a bioatividade do vidro e vitrocerâmicos foram examinadas *in vitro* com relação à capacidade de formação da camada de hidroxiapatita em sua superfície como um resultado do contato com fluido corpóreo simulado (solução SBF).

O objetivo principal deste estudo foi investigar o efeito da cristalização na bioatividade de vitrocerâmicos do sistema $3CaO.P_2O_5$-SiO_2-MgO. O efeito da cristalização de biovidros na formação da HCA é um assunto ainda controverso e, de forma geral, pouco explorado. Outro objeto de interesse foi o estudo do comportamento de vidros com alto teor de MgO (26,6 % mol) em relação à bioatividade. Em vidros, a adição de MgO à composição tende a diminuir a bioatividade, entretanto este comportamento é contestado por alguns autores, como tratado no item 2.3.1.1 e em pesquisas anteriores [162,163].

O efeito da cristalinidade na taxa de formação de hidroxicarbonatoapatita (HCA) foi acompanhado por análises em FTIR. Como mencionado no item 3.4.2, as amostras V700-4, V775-4 e V975-4 foram expostas à solução de SBF por tempos variando de 1h a 14 dias; amostras de *Bioglass* 45S5 foram utilizadas como controle. As trocas iônicas com a solução acelular SBF-K9 durante os testes de bioatividade *in vitro* ressaltam as diferenças em termos de reatividade química entre os vidros e os VC.

A Figura 4.53 mostra a seqüência de etapas na formação da camada de HCA para o vidro *Bioglass* 45S5, sendo este considerado o padrão ouro. Este vidro foi escolhido como controle por ter a reatividade em SBF já bastante estudada e o mecanismo de formação de HCA em sua superfície ser adotado como referência, sendo este conhecido por mecanismo de Hench [61].

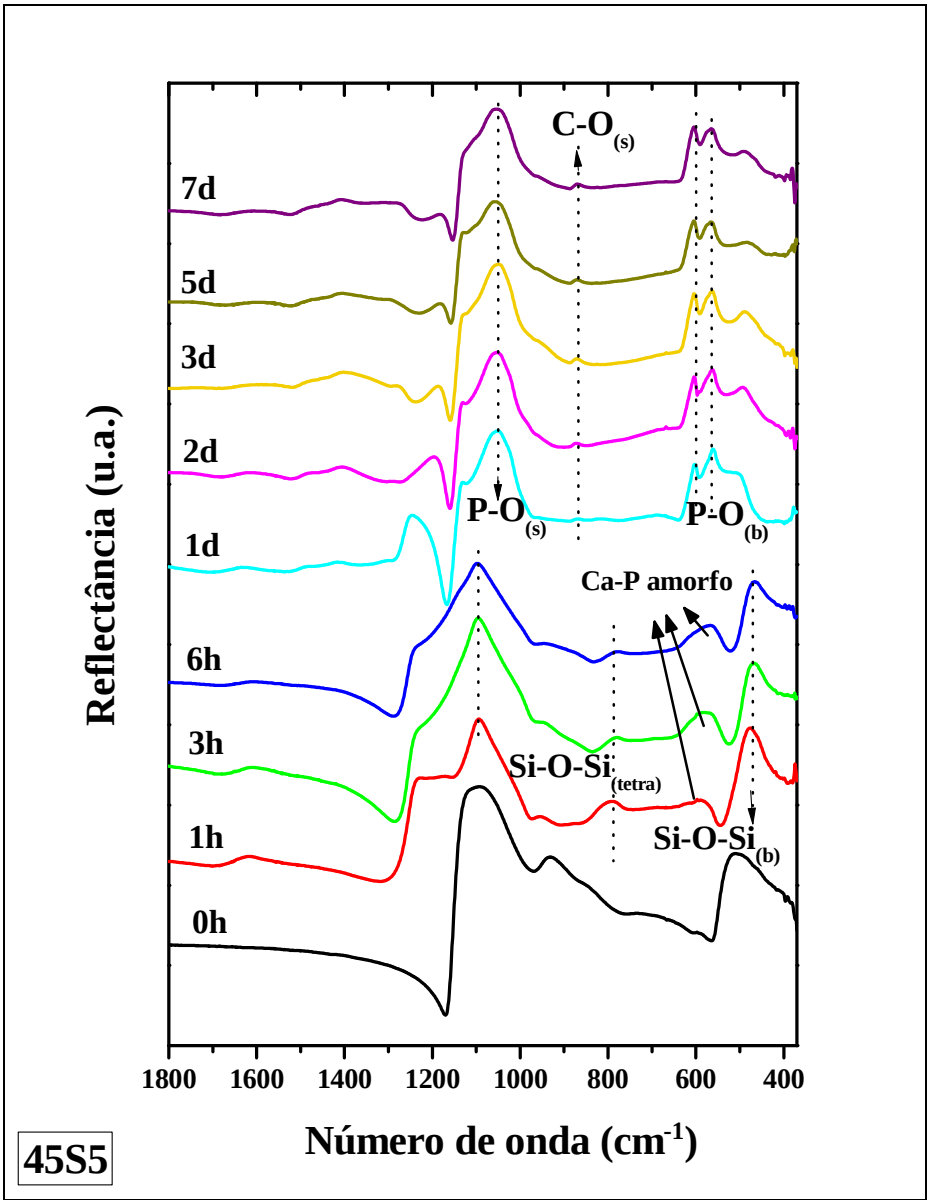


Figura 4.53 – Espectro FTIR do *Bioglass* 45S5 antes e após exposição em SBF por períodos variados entre 1 hora e 7 dias.

O mecanismo de Hench é composto por 5 estágios de reações, os quais podem ser acompanhados por variações do espectro FTIR, conforme Figura 4.53. A Tabela 4.13 resume os principais eventos que caracterizam este mecanismo, eventos baseados nas reações superficiais que ocorrem no vidro *Bioglass* 45S5 e que podem ser identificadas pelas bandas do espectro equivalentes a estas mudanças no modo vibracional das ligações formadas, as quais estão destacadas na Figura 4.53.

Tabela 4.13 – Correlação das mudanças ocorridas no espectro de FTIR da superfície do *Bioglass* 45S5 com as principais reações de formação da camada de HCA.

Estágio	Reações	Número de onda (cm^{-1})	Modo vibracional
1 & 2	Lixiviação de álcalis e perda de $Si(OH)_4$ para solução. Formação de silanol (SiOH) na superfície do vidro	940 → 860	$Si–O–Si_{(s)}$ átomos de oxigênio não ligante
3	Policondensação de SiOH + SiOH → Si-O-Si	840 → 720	$Si–O–Si_{(s)}$ átomos do oxigênio ligante do tetraedro
4	Adsorção de filme amorfo rico em Ca^{2+} + PO_4^{3-} (ACP)	610 → 530	$P–O_{(b)}$ amorfo
5	Cristalização da HCA	530 → 605 530 → 565 890 → 800 1350 → 1080	$P–O_{(b)}$ Cristal $C–O_{(s)}$ $P–O_{(s)}$

É bem conhecido que as etapas 1, 2 e 3 do mecanismo de Hench ocorrem apenas após alguns minutos de imersão do vidro em SBF [164,165], não sendo possível afirmar o tempo exato em que ocorreram estas mudanças nos espectros da Figura 4.53. A partir de 1h a etapa 4 já está cumprida, podendo ser observada a presença da camada de sílica gel pela banda em 840 – 720 cm^{-1}, e também a formação de filme amorfo rico em CaP pela banda em 610 – 530 cm^{-1}, ambas bandas são visíveis até o período de 6h. É conhecido também que o início da formação da camada de HCA ocorre em período após 6h em SBF, entretanto o intervalo de tempo entre 6 h – 24 h não foi avaliado neste trabalho. Após período de 1 dia de imersão, já está formada a camada de HCA, caracterizada principalmente pelas bandas em torno de 565 cm^{-1} e 605 cm^{-1} referentes a ligação $P\text{-}O_{(b)}$, pela banda em 890 – 850 cm^{-1} referente a ligação $C\text{-}O_{(s)}$ e pela banda em torno de 1050 cm^{-1} referente a ligação $P\text{-}O_{(s)}$.

O espectro do vidro do sistema $3CaO.P_2O_5\text{-}SiO_2\text{-}MgO$, anteriormente à exposição ao SBF, é bastante semelhante ao do *Bioglass*, exceto pelas bandas presentes em torno de 565 cm^{-1} e 950 cm^{-1} que correspondem a ligações $P\text{-}O_{(b)}$ e $Si\text{-}O_{(NBO)}$, respectivamente (Figura 4.54). O pico apresentado em 565 cm^{-1} é mais evidente na amostra V700-4, isto porque a composição estudada nesta tese possui um maior teor de P_2O_5 (10,6% mol) em relação ao Bioglass 45S5 (2,6% mol). Este maior teor de P_2O_5 na amostra V700-4 pode também justificar a diferença encontrada na banda em 950 cm^{-1}, a qual é menos intensa na

amostra V700-4. Neste caso, um maior teor de P_2O_5 em biovidros fosfossilicatos proporciona uma rede vítrea mais interconectada, pois o P_2O_5 atua como agente polimerizante ao remover os íons modificadores de rede (Na^+ e Ca^{2+}), diminuindo o número de oxigênios não ligantes (NBO), e consequentemente, diminuindo a intensidade do pico em 950 cm^{-1} que caracteriza a presença deste tipo de ligação.

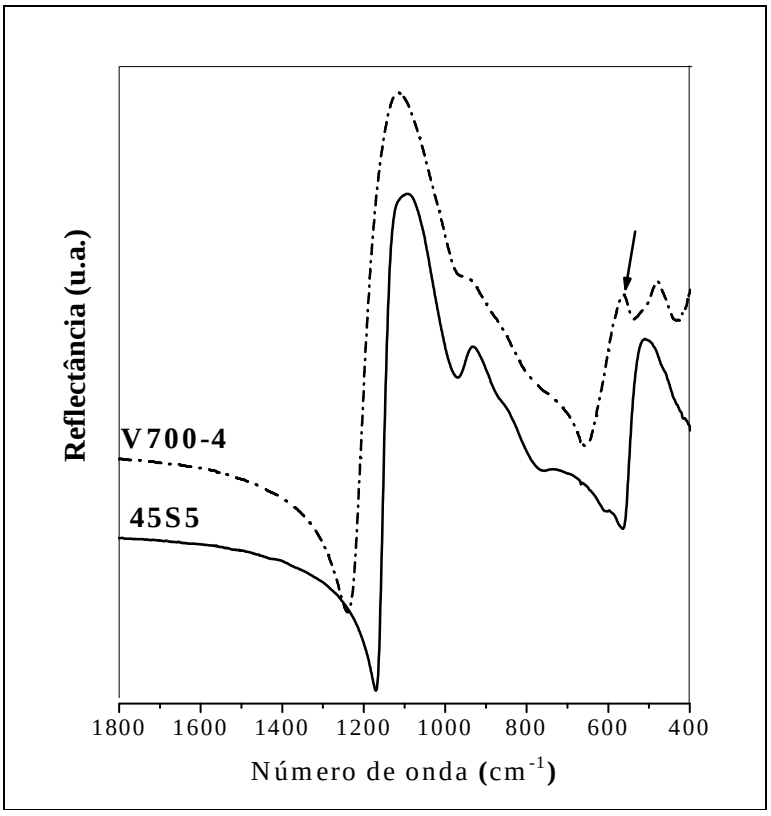


Figura 4.54 – Comparativo da estrutura dos vidros *Bioglass* 45S5 e V700-4 antes de imersão em SBF através dos espectros FTIR.

A Figura 4.55 mostra os espectros FTIR obtidos para o vidro V700-4 em análise em SBF por tempos variados de 1h a 14 dias.

Avaliando-se a sequência de reações constada ao longo da formação da camada de HCA, é possível afirmar que o vidro V700-4 segue o mecanismo de Hench. Esta afirmação esta de acordo com estudo realizado por Oliveira e colaboradores [162] com vidros deste sistema. Entretanto, o tempo necessário para que os 5 estágios do mecanismo possam ocorrer é maior do que para o *Bioglass* 45S5, sendo de 5 dias para o V700-4 e de 1 dia para o *Bioglass*.

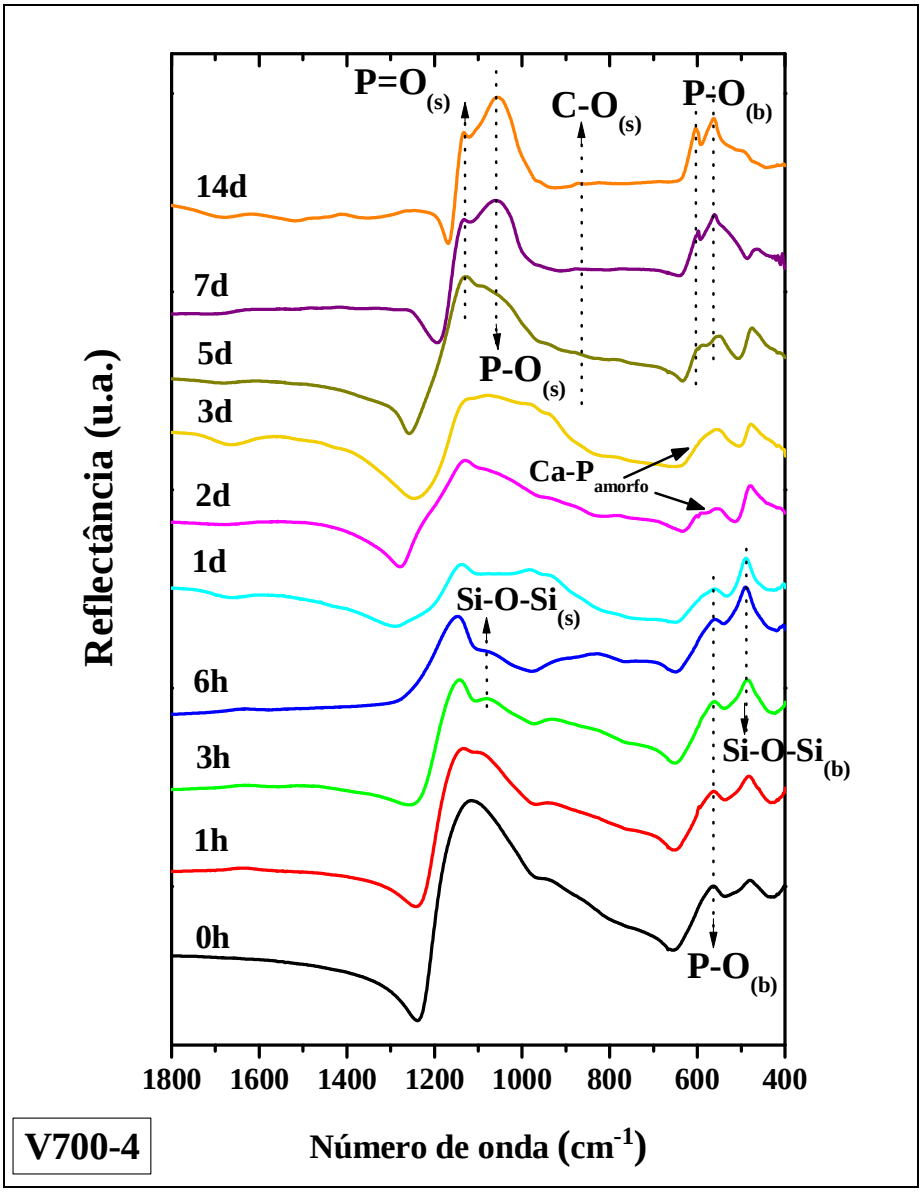


Figura 4.55 – Espectro FTIR do vidro V700-4 antes e após exposição ao SBF por períodos variados entre 1 hora e 14 dias.

Por exemplo, a etapa de policondensação de grupos silanol para formação da camada de sílica gel (estágio 3) ocorre em período de 3h, com bandas em 540 – 415 cm^{-1}, em 860 – 760 cm^{-1} e em 1175 – 1115 cm^{-1}, enquanto que para o vidro 45S5 em período de 1h a banda referente a camada de sílica gel já era visível no espectro, como mostra Figura 4.56.

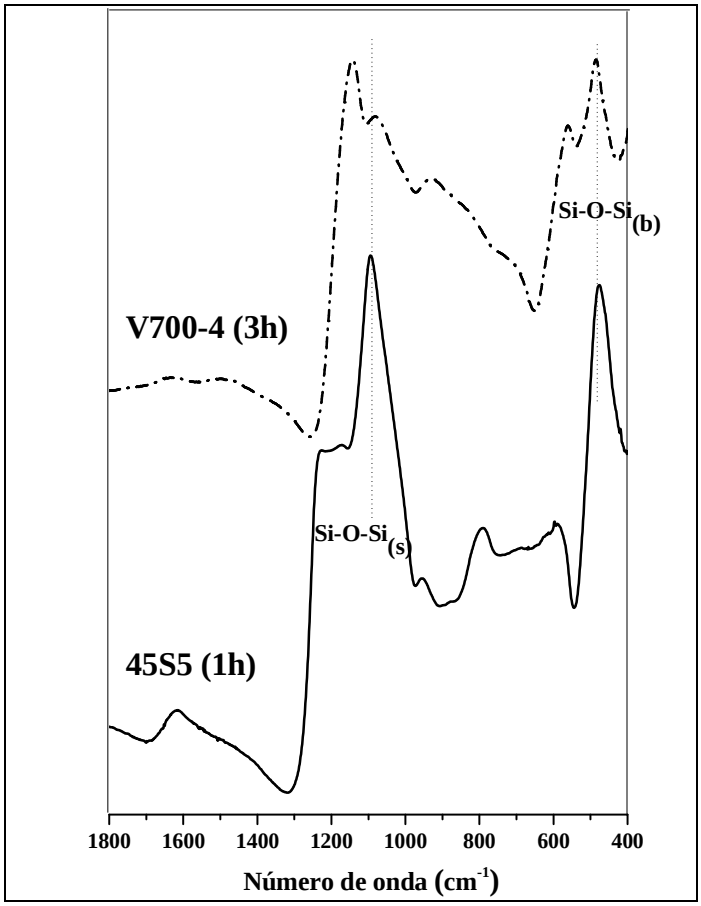


Figura 4.56 – Bandas de ligação correspondentes a camada de sílica gel formada em vidro 45S5 em intervalo de 1h e V700-4 em intervalo de 3h, ambos em exposição ao SBF.

É possível observar também na Figura 4.55 que a formação da camada amorfa rica em CaP (estágio 4) ocorre após período de 2 dias em exposição ao SBF (banda em 610 – 530 cm^{-1}). Após o tempo de 5 dias, tem-se o início da formação da HCA, caracterizada pelo surgimento do duplo pico $P\text{-}O_{(b)}$ em 565 cm^{-1} e 605 cm^{-1} e pelo pico $P\text{-}O_{(s)}$ em 1050 cm^{-1}. E finalmente em 7 dias, a camada de hidroxiapatita sobrepujou completamente o espectro (estágio 5), não havendo mais picos relacionados a ligações Si-O.

O papel exercido pelo magnésio no sistema $3CaO.P_2O_5\text{-}SiO_2\text{-}MgO$ perante a bioatividade parece justificar o aumento do tempo de formação da camada de HCA. De acordo com Oliveira e colaboradores [162], o magnésio promove o rompimento de ligações Si–O–Si e aumenta a quantidade de fase amorfa dispersa no vidro, devido à reação de desproporcionamento $2Q^2 \rightarrow Q^0 + Q^4$. Por sua vez, a matriz vítrea estando mais depolimerizada e com maior conteúdo de mórulas ($Q^0 = SiO_4^{-4}$), permite uma maior lixiviação da superfície do vidro, e conseqüente troca de íons alcalino-terrosos com íons

H_3O^+ da solução. Assim, os estágios 1– 3 podem ser acelerados pela presença de MgO [162].

Entretanto, Filgueiras e colaboradores [62] afirmam que os estágios 1 – 3 não são significativamente afetados, mas que os estágios 4 e 5 são retardados pela presença do magnésio em solução SBF. Saboori e colaboradores [163] relatam que o magnésio pode inibir a cristalização da hidroxiapatita, ao substituir o cálcio na estrutura, ou induzir a formação de hidroxiapatita de baixa cristalinidade, e em maiores concentrações pode formar fosfato de cálcio amorfo. Contudo, na atual análise foi possível verificar que a formação de CaP amorfo ocorreu tardiamente, retardando a cristalização da HCA.

Porém, é importante ressaltar que mesmo a cinética de formação da camada HCA sendo mais lenta para o vidro V700-4, frente a outros materiais relatados na literatura [92,135] este se mostrou altamente bioativo.

As etapas de formação de HCA na superfície do vitrocerâmico V775-4, com fração cristalizada IC ≈ 26,5% constituída apenas pela fase whitlockite ou β-TCMP, são mostradas na Figura 4.57. Devido à menor fração cristalizada no material, inicialmente a amostra V775-4 apresenta espectro FTIR similar ao do vidro V700-4. Entretanto, a seqüência de reações ao longo da análise *in vitro* mostra um mecanismo diferenciado para este VC, podendo ser observado que o início da formação da HCA ocorre de forma mais rápida do que ao vidro precursor, e assim, contradizendo outros trabalhos na literatura atual.

Li e colaboradores [8] afirmam que um biovidro pode ser transformado em um material inerte após cristalização, a não ser que este vitrocerâmico possua alta fase residual amorfa (> 90%). Entretanto, Peitl e colaboradores [166] comprovaram que vidros e VC de composição $1Na_2O$-2CaO-$3SiO_2$ mostram reações similares na formação de HCA, indicando que a cristalização não afeta substancialmente a cinética de reações.

Pela Figura 4.57, em período de 3h, pode ser observada a formação da camada de sílica gel pelas bandas em 1350 – 1080 cm^{-1} e em 840 – 720 cm^{-1}, assim como para o vidro V700-4. Porém, a formação de Ca-P amorfo ocorreu em período de 6h, caracterizada por um pico alargado em 565 cm^{-1}. Em contrapartida, é possível notar o início da formação de HCA após o período de 1 dia de imersão do material em SBF, principalmente devido a presença da banda em 890 – 850 cm^{-1} referente a ligação $C\text{-}O_{(s)}$. E após 7 dias de exposição ao SBF, a camada de HCA cobriu completamente o espectro FTIR.

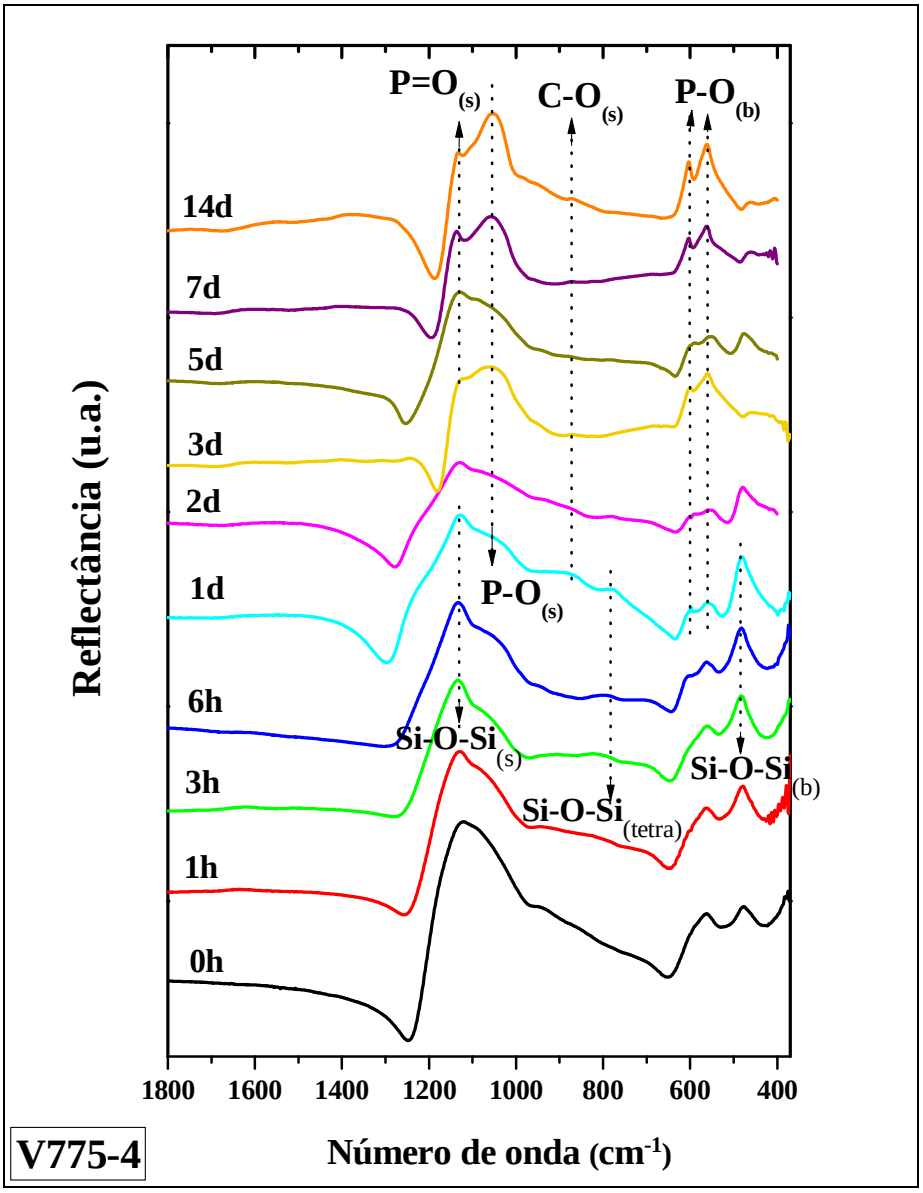


Figura 4.57 – Espectro FTIR do vidro V775-4 antes e após exposição ao SBF por períodos variados entre 1 hora e 14 dias.

Mesmo com a formação de HCA, a camada de sílica gel ainda pode ser notada no período de 1 dia. De fato, durante a cristalização da HCA, ambas as camadas de fosfato de cálcio (amorfa e cristalina) estão muito próximas e os picos se misturam aos da camada de sílica gel, porém é viável acompanhar este processo a partir dos picos Si-O-$Si_{(b)}$ e Si-O-$Si_{(s)}$, os quais alargam e diminuem de intensidade, respectivamente.

Acredita-se que o surpreendente fato do início da formação de HCA ocorrer 5X mais rápido no VC do que no vidro precursor seja devido à presença da fase whitlockite. Esta relação pode ser justificada por dois fatores: (i) a fase whitlockite ou β-TCMP é uma

fase mais solúvel, promovendo uma supersaturação no microambiente local e a conseqüente cristalização de HCA e, portanto, apresenta maior bioatividade, (ii) a fase β-TCMP acelera a cristalização da hidroxiapatita atuando como sítio preferencial para a nucleação e crescimento de HCA, devido a características termodinâmicas de superfície, como também foi comprovado por Bohner e Lemaitre [167].

Os estágios de formação da camada HCA na superfície do VC V975-4 também foram avaliados em exposição ao SBF e são apresentados na Figura 4.58.

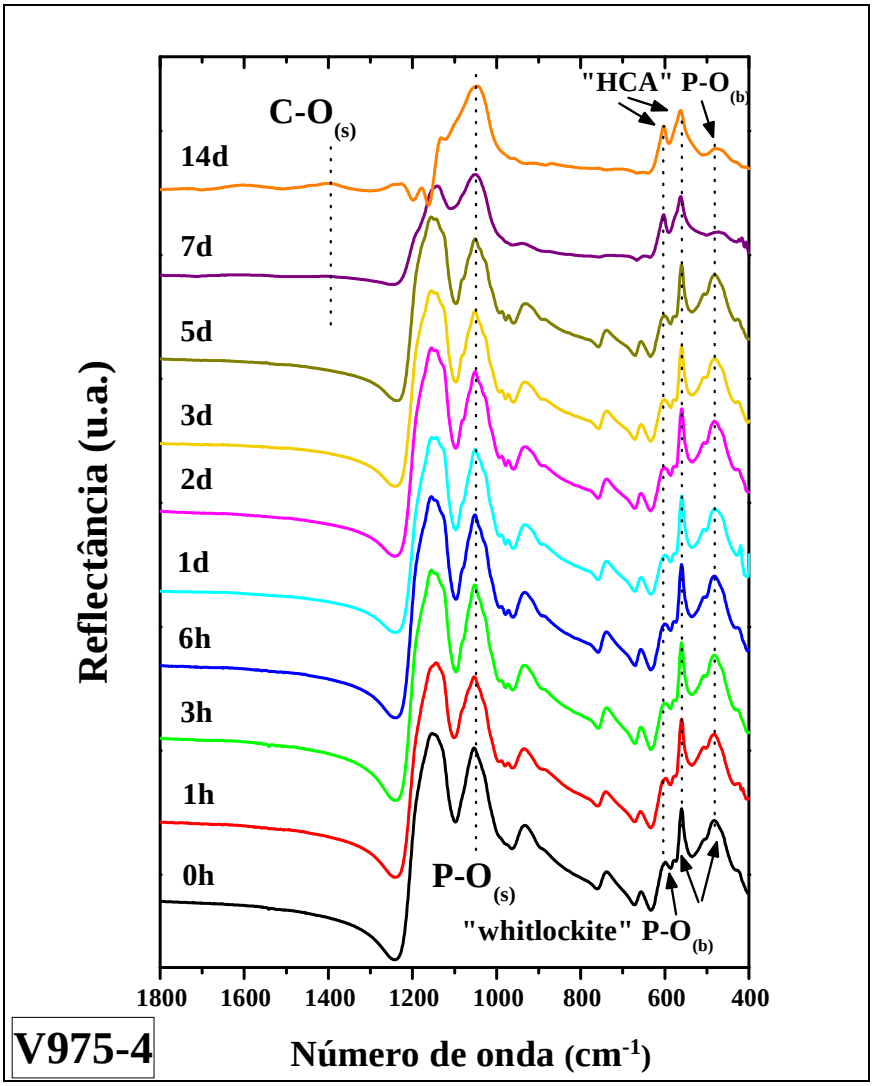


Figura 4.58 – Espectro FTIR do vidro V975-4 antes e após exposição ao SBF por períodos variados entre 1 hora e 14 dias.

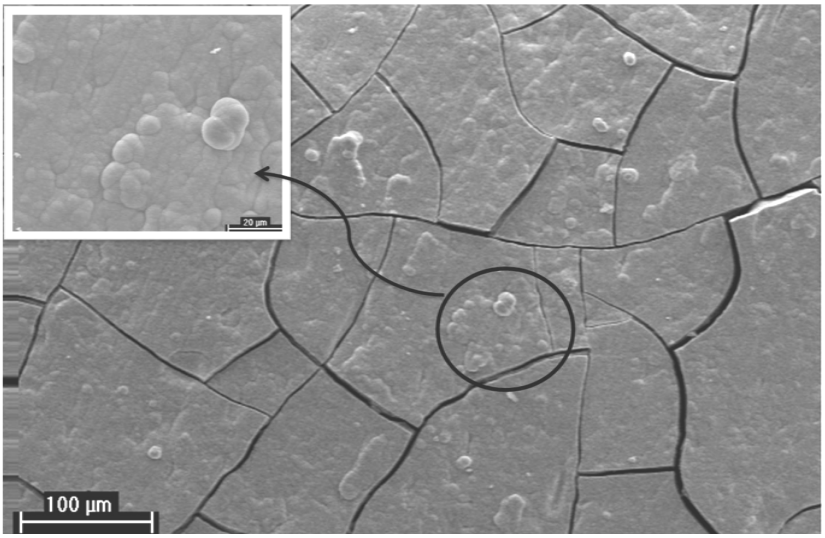
A análise da amostra V975-4 mostra que este VC é mais resistente quimicamente, pois os espectros apresentados são idênticos até o fim do período de 5 dias de exposição,

constando sempre das bandas que caracterizam o material parcialmente cristalizado (com IC ≈ 63%). Algumas bandas puderam ser identificadas e correspondem à fase whitlockite, como indicado na Figura 4.58. Ainda com base nos dados obtidos por FTIR, é observado o início da formação de HCA próximo a 7 dias e somente no 14° dia a camada de HCA dominou o espectro.

Em trabalho recente, Wu e Xiao [168] discorrem sobre a validade dos testes em SBF para a avaliação da bioatividade de materiais em relação à capacidade de formação da camada de hidroxiapatita. Eles afirmam que a confiabilidade deste método depende do tipo do material testado, por exemplo, biocerâmicas à base de silicato (como o *Bioglass* 45S5, wollastonita, diopsídio) apresentam alta capacidade de formação de apatita em SBF, enquanto que biocerâmicas à base de fosfato (como HA e β-TCP) e à base de sulfato ($CaSO_4$) não mostram uma clara formação de apatita quando expostas ao SBF em curto intervalo de tempo. Entretanto, estes materiais possuem alta bioatividade quando *in vivo*, sugerindo que o teste *in vitro* com solução SBF não é suficiente para refletir a real bioatividade destas biocerâmicas. O que pode ter ocorrido também para a amostra V975-4.

Após ensaio em solução SBF, as superfícies das amostras *Bioglass* 45S5, V700-4, V775-4 e V975-4 foram observadas por microscopia eletrônica de varredura, conforme Figuras 4.59 a 4.69. As imagens confirmam a formação de HCA e revelam detalhes desta camada para cada amostra.

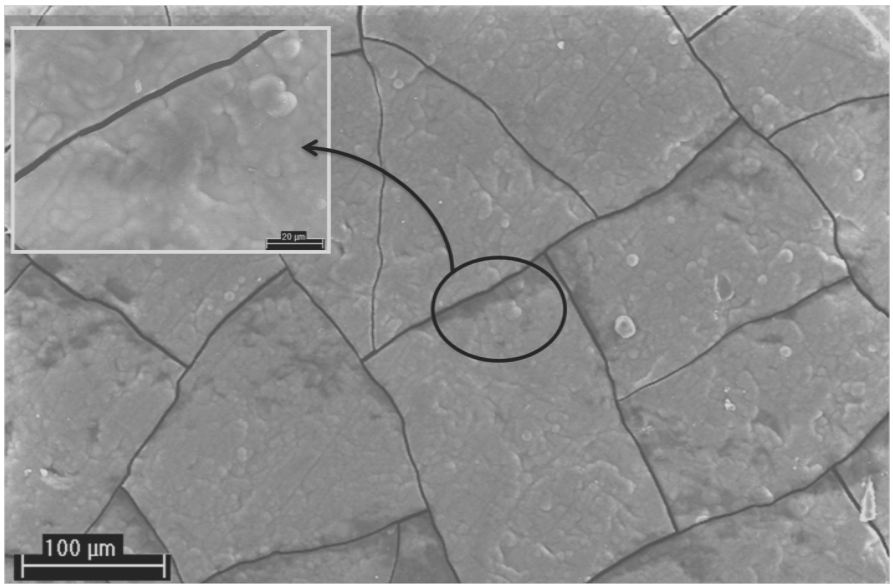
A Figura 4.59 (a e b) mostra a camada de HCA formada sobre a superfície do vidro 45S5.



(a)

Figura 4.59 – Micrografia da superfície do *Bioglass* 45S5 após imersão em SBF por (a) 3 dias e (b) 7 dias.

Continuação da Figura 4.59:



(b)

Continuação: Figura 4.59 – Micrografia da superfície do *Bioglass* 45S5 após imersão em SBF por (a) 3 dias e (b) 7 dias.

Tanto em 3 dias quanto em 7 dias de exposição ao SBF, é possível observar uma camada bem formada, com agregados globulares característicos da estrutura da hidroxiapatita. Foi observado também que as camadas possuem múltiplas trincas, originadas após a retirada da amostra da solução SBF, surgidas durante a secagem, o que é comum ocorrer em testes de bioatividade. Além disso, não há diferenças significativas na camada em função do tempo de exposição ao SBF, já que ambos os tempos são longos.

Pelas Figuras 4.60 a 4.62 é verificada a estruturação da camada apatítica em função do tempo do teste *in vitro* para a amostra V700-4. As imagens apresentadas corroboram com os resultados apresentados pelos espectros FTIR.

A Figura 4.60 apresenta a superfície do vidro após período de 3 dias de exposição a solução SBF. Nestas imagens é possível notar a lixiviação da superfície do material, devido ao contato com a solução e conseqüente troca de íons.

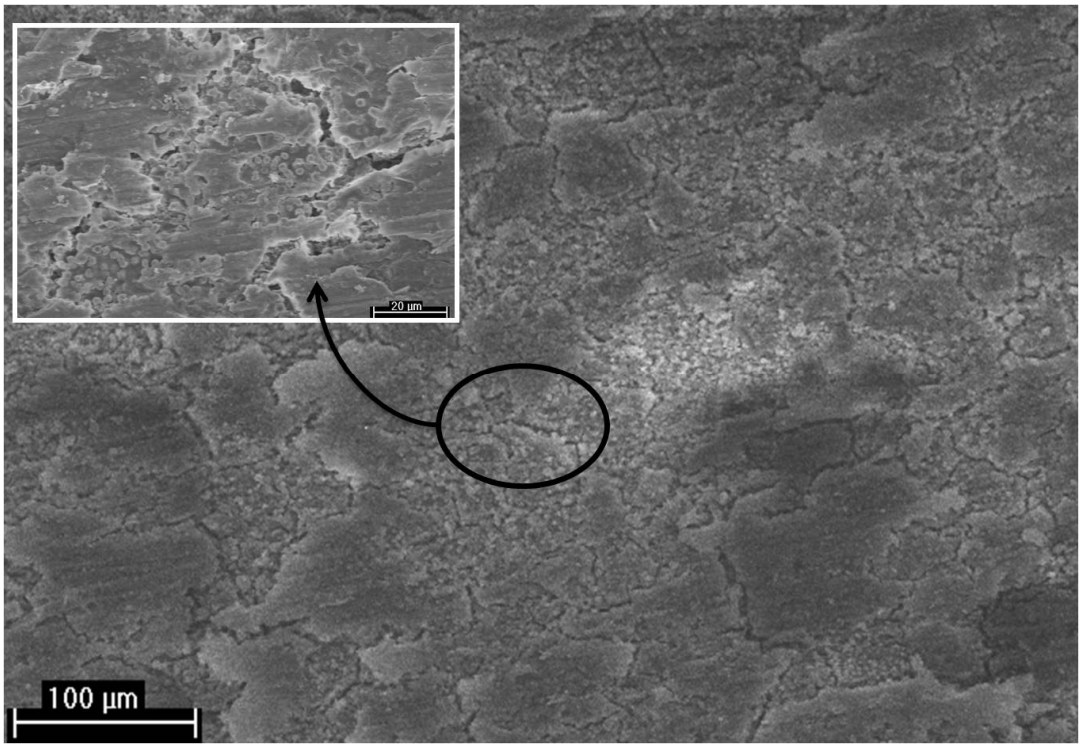


Figura 4.60 – Micrografia da superfície do vidro V700-4 após imersão em SBF por 3 dias.

O espectro FTIR referente a este período aponta a presença de filme amorfo rico em Ca-P. Algumas regiões da superfície da amostra, tal como a que está em detalhe na Figura 4.60, sugerem a deposição de uma película sobre as mórulas de sílica amorfa. Porém, devido às condições da amostra analisada e às limitações da técnica, não foi possível realizar análise química por EDS/WDS, o que confirmaria esta suposição.

Em período de 7 dias, a superfície da amostra foi recoberta por uma camada de cristais globulares de HCA, como mostra o detalhe da Figura 4.61, e que segundo o espectro FTIR é a camada de HCA. Após 14 dias, esta camada está mais espessa e bastante similar àquela formada no biovidro *Bioglass* 45S5, sendo possível notar também o formato mais globular da hidroxiapatita e as fibrilas em sua estrutura, caracterizando uma apatita bastante cristalina, Figura 4.62. Ainda para os dois intervalos de tempo, é visível uma região rica em mórulas de SiO_2 abaixo destas camadas, sugerindo que as mórulas não sejam totalmente lixiviadas pela solução SBF, mas que façam parte da camada de sílica gel formada pela condensação dos grupos silanol, conforme explicado no Capítulo 2.3.

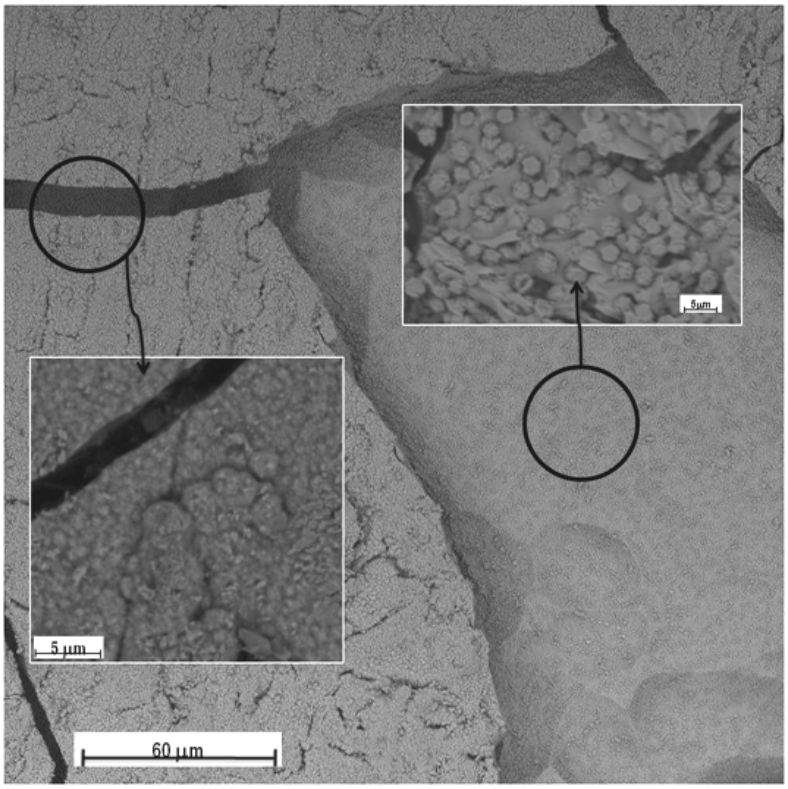


Figura 4.61 – Micrografia da superfície do vidro V700-4 após imersão em SBF por 7 dias.

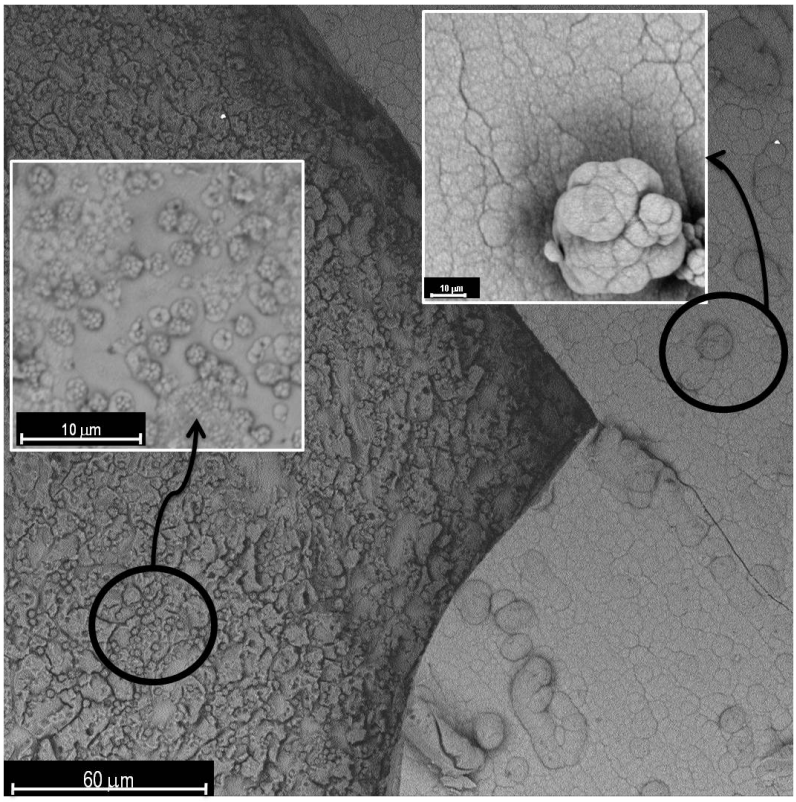


Figura 4.62 – Micrografia da superfície do vidro V700-4 após imersão em SBF por 14 dias.

Nas Figuras 4.63 a 4.65 estão presentes as imagens relacionadas à formação da HCA na superfície do vitrocerâmico V775-4. Assim como para o vidro V700-4, as imagens confirmam os resultados dados pelos espectros FTIR.

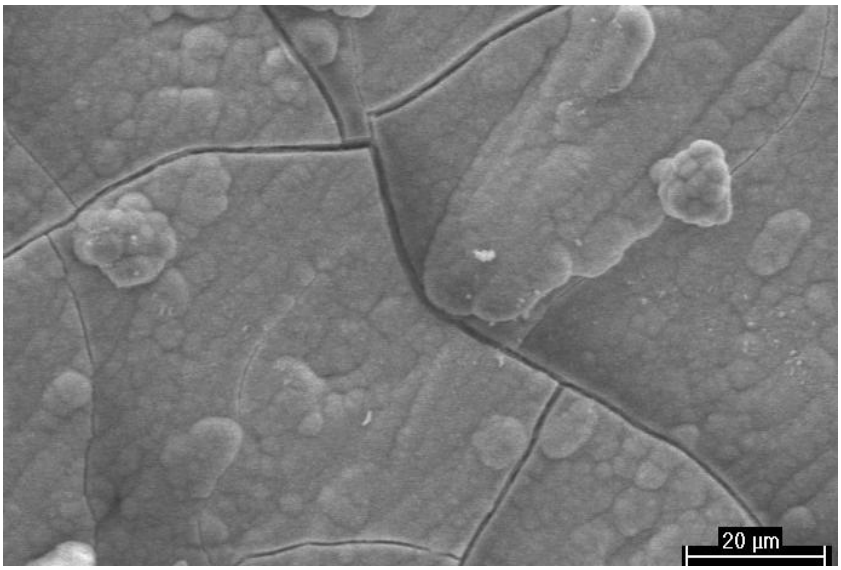


Figura 4.63 – Micrografia da superfície do vitrocerâmico V775-4 após imersão em SBF por 3 dias.

De fato, em intervalo de 3 dias de exposição ao SBF (Figura 4.63), o VC foi capaz de desenvolver uma camada de HCA bem estruturada, semelhante àquela configurada para o *Bioglass* 45S5, garantindo assim o grande potencial bioativo do material, superior até ao do vidro V700-4.

Na Figura 4.64 o material aparenta estar estratificado em três planos: o inferior, o qual corresponderia à camada de sílica gel com as mórulas incorporadas a ela, como uma rede polimerizada; o intermediário, correspondente ao filme rico em CaP; e o superior, que é a própria camada de hidroxiapatita carbonatada. Em função do tempo de exposição, poucas mudanças podem ser visualizadas na camada já formada, apenas o espessamento desta para períodos mais longos em SBF, Figuras 4.64 e 4.65.

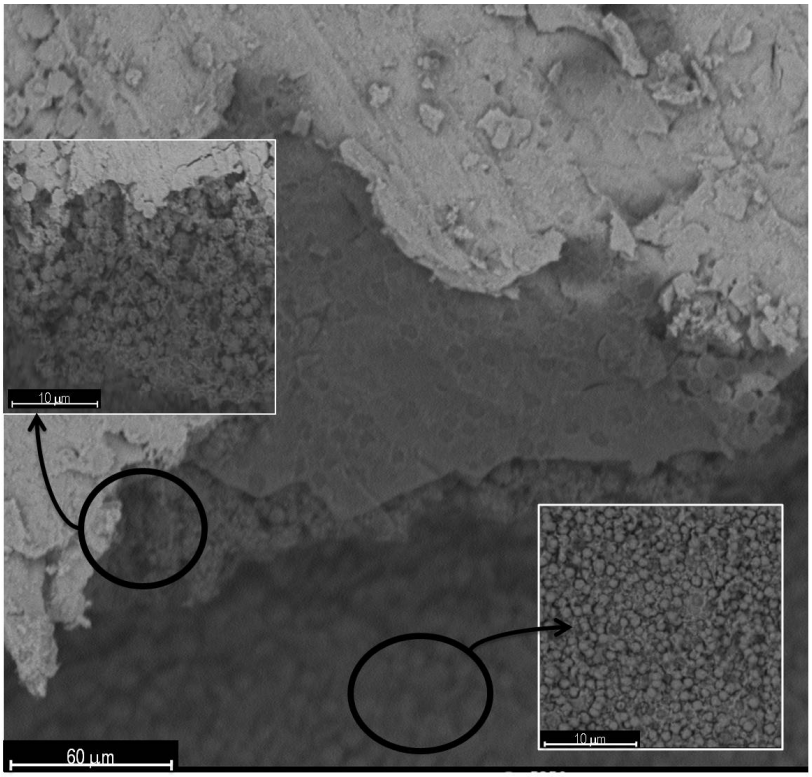


Figura 4.64 – Micrografia da superfície do vitrocerâmico V775-4 após imersão em SBF por 7 dias.

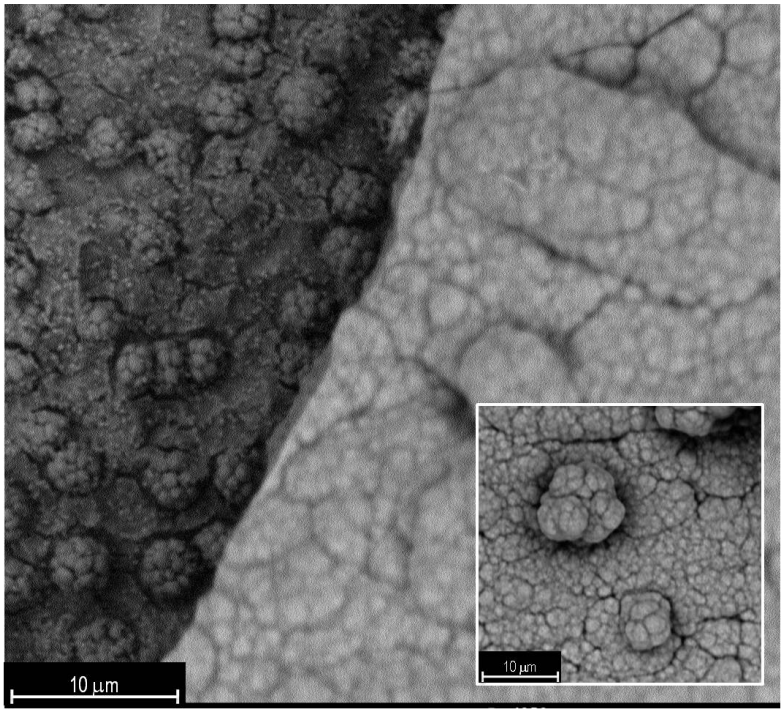


Figura 4.65 – Micrografia da superfície do vitrocerâmico V775-4 após imersão em SBF por 14 dias.

Adicionalmente, a superfície do vitrocerâmico V975-4 foi analisada por microscopia eletrônica de varredura após os testes *in vitro*, Figuras 4.66 a 4.69.

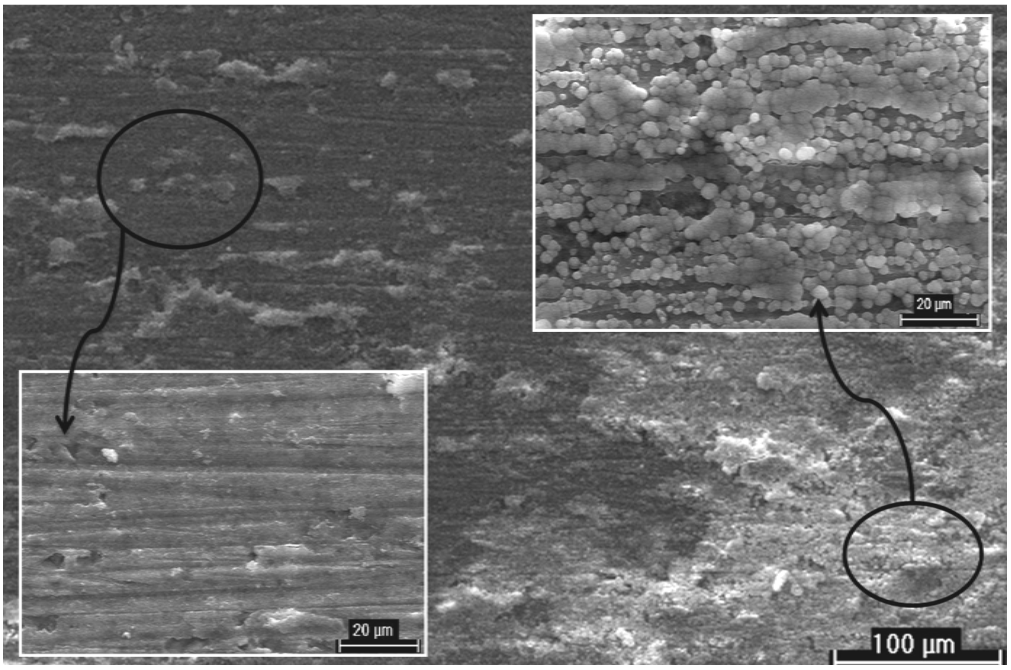


Figura 4.66 – Micrografia da superfície do vitrocerâmico V975-4 após imersão em SBF por 3 dias.

Os resultados encontrados são mais informativos do que àqueles mostrados pela análise com FTIR e difere para o período de exposição de 3 dias. Neste intervalo, o espectro FTIR não aponta a formação de HCA, porém por MEV foi possível encontrar em algumas regiões estruturas globulares que sugerem a presença de HCA na superfície do material, conforme Figura 4.66. Em outras regiões, é observada a superfície do material inalterada, sendo conservados ainda os riscos da etapa de lixamento, preliminar à imersão do material em SBF.

Embora estas estruturas não apareçam de forma homogênea, elas existem e poderiam indicar o início da formação de HCA. Mas como este foi um resultado pontual, afirmar que em 3 dias ocorre a formação da camada seria bastante conflitante, sendo necessárias outras análises para sustentar esta afirmação, tais como ICP/IES e EDS.

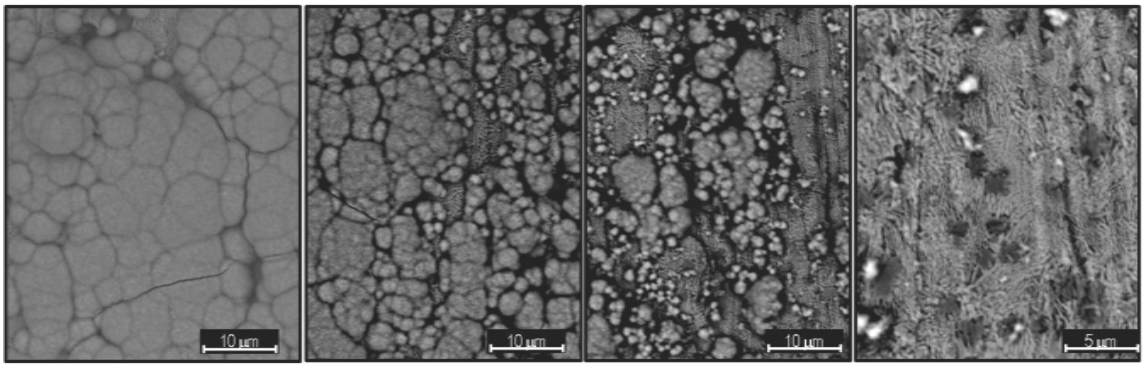


Figura 4.67 – Micrografia da superfície do vitrocerâmico V975-4 após imersão em SBF por 7 dias. Diferentes características da camada de HCA formada podem ser observadas em função das regiões da superfície do VC.

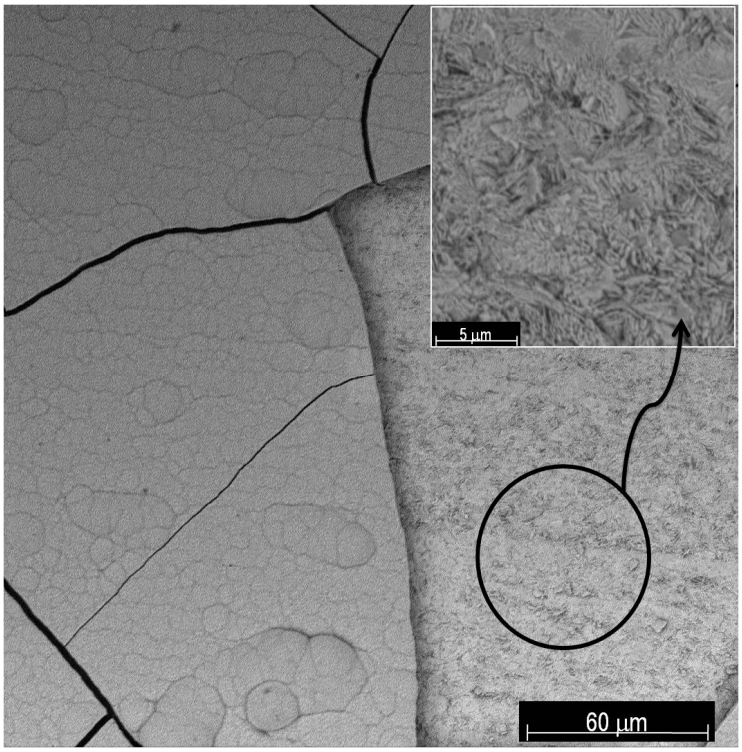


Figura 4.68 – Micrografia da superfície do VC V975-4 após imersão em SBF por 14 dias.

As disparidades entre diferentes regiões do material continuam para os tempos de 7 e 14 dias. Na Figura 4.67 pode ser observada tanto a presença de uma espessa camada de HCA bastante desenvolvida, bem como a presença de pequenos glóbulos da HCA isolados sobre a superfície do material. Em 14 dias, Figura 4.68, a camada formada é bastante espessa e aparentemente mais homogênea.

De forma bastante interessante, quer seja por FTIR ou por MEV, não foram detectadas as etapas de formação da camada de sílica gel e de fosfato de cálcio amorfo para o vitrocerâmico V975-4. Contraditoriamente ao mecanismo de Hench, parece que a

camada de hidroxiapatita se forma diretamente sobre a superfície do vidro e sobre regiões específicas. A Figura 4.69 realça este comportamento, podendo ser identificadas as estruturas globulares da hidroxiapatita, com fibrilas características da camada cristalina, depositadas sobre a superfície lixiviada do VC.

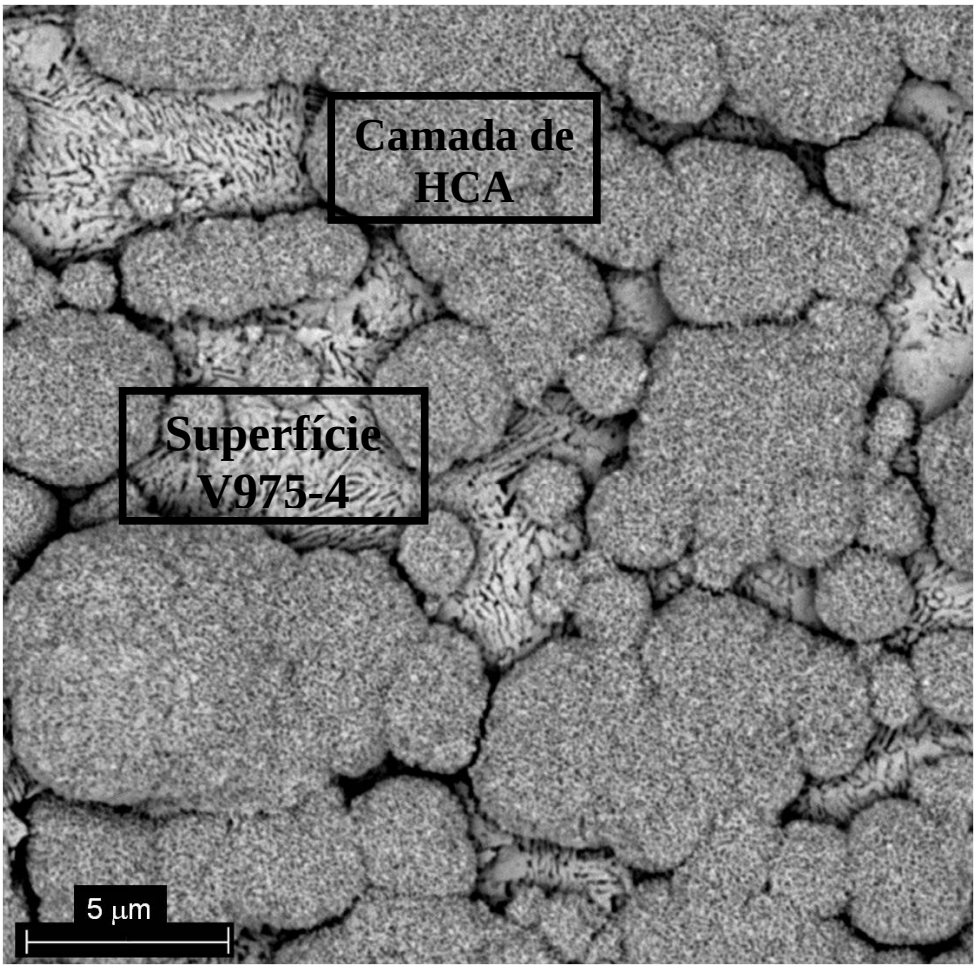


Figura 4.69 – Micrografia da superfície do vitrocerâmico V975-4 após 5 dias de exposição ao SBF.

5. CONCLUSÕES

Neste capítulo é apresentada uma sinopse das principais conclusões do trabalho realizado, a qual é focada no estudo do efeito da cristalização de vidros do sistema $3CaO.P_2O_5$-SiO_2-MgO nas propriedades mecânicas e nas propriedades biológicas (por meio de testes *in vitro*) de vitrocerâmicos com aplicações biomédicas:

- A análise térmica do vidro do sistema $3CaO.P_2O_5$-SiO_2-MgO apresenta Tg ≈ 720 °C, dois picos de cristalização referentes às fases cristalinas whitlockite e "silicato transiente" e terceiro pico relacionado à transformação da fase metaestável para a fase cristalina estável, no caso o diopsídio. O vidro apresenta cristalização no volume.

- Os efeitos do tempo e da temperatura adotados para realização dos tratamentos térmicos são notórios no processo de cristalização, sendo possível identificar que o aumento do tempo de tratamento térmico possibilita maior grau de cristalização do material e o aumento na temperatura é mais efetivo no sentido da obtenção de diferentes fases cristalinas. Foi possível a obtenção de VC com fração cristalizada variando de 25% até 70%;

- A principal fase cristalina formada no processo de cristalização do material foi identificada como sendo a fase whitlockite ou β-TCMP [$3(Ca, Mg).P_2O_5$]. Há ainda a presença da fase metaestável "silicato transiente", em temperaturas variando de 800°C até 1000°C, e que em temperatura próxima a 1050 °C sofre rearranjo estrutural, ao buscar uma configuração mais estável, formando a fase cristalina diopsídio ($CaMgSi_2O_6$).

- A microestrutura do vidro apresenta separação de fases amorfas devido à imiscibilidade líquido-líquido, a qual propicia a formação de "mórulas" amorfas ricas em sílica. Os VC apresentam microestrutura refinada devido à presença da fase cristalina whitlockite em formato acicular e com alta razão de aspecto, a qual pode ser observada em todas as amostras tratadas termicamente em

temperaturas superiores a 775 °C. Esta fase proporciona melhorias nas propriedades mecânicas devido a sua morfologia. Entretanto, a formação da fase cristalina diopsídio traz maior nível de porosidade à microestrutura dos VC (P_{ap} = 5,5%), provavelmente devido ao fenômeno conhecido por *induced crystallisation porosity* (porosidade induzida pelo processo de cristalização).

- Vidros e VC deste sistema são influenciados pelo fenômeno ISE, pois o aumento da carga de indentação utilizada no teste de dureza Vickers levou à redução dos valores de dureza. Esse comportamento se deve ao maior campo de tensões gerado em amostras submetidas a maiores cargas de indentação. Este comportamento também influencia a tenacidade à fratura do material, que desenvolve trincas do tipo Half-penny (radial-mediano) para as amostras vítreas ou com baixa fração cristalizada, e trincas do tipo Palmqvist para os VC com alto índice de cristalinidade.

- O aumento no grau de cristalização, em função dos parâmetros de processamento (tempo e temperatura), possibilita melhorias nas propriedades mecânicas avaliadas, sendo elas: dureza, tenacidade à fratura e módulo de fratura. O ganho nas propriedades ocorre gradativamente com o aumento da temperatura de tratamento térmico utilizado, até temperaturas de 975°C, sendo atingidos valores de 6,2 GPa, 1,7 $MPa.m^{1/2}$ e 120 MPa para a dureza, a tenacidade à fratura e a resistência à fratura, respectivamente. Valores idealizados de tenacidade à fratura e módulo de ruptura para implantes ósseos bioativos são em torno de 2,5 $MPa.m^{1/2}$ e 250 MPa, respectivamente.

- Em temperaturas superiores a 975 °C, fenômenos como *induced crystallisation porosity*, ocasionada pela formação da fase diopsídio, e diferenças entre os CET das fases cristalinas e o vidro base prejudicam as propriedades mecânicas avaliadas.

- Em relação ao módulo elástico, as amostras V700-4 e V775-4 apresentaram módulo de Young próximo a 90 GPa, valor aceitável para implantes ósseos que requerem E ~ 40 – 80 GPa. A amostra V1100-4 apresenta módulo de Young próximo a 130 GPa, valor superior ao do osso e de fosfatos utilizados em

reparação óssea e, portanto, a sua escolha como implante poderia ocasionar o efeito conhecido por *stress shielding*.

- O teste biológico primário e preliminar (incorporação do corante vermelho neutro) realizado no vidro e VC do sistema $3CaO.P_2O_5$-SiO_2-MgO conduz ao segmento das pesquisas, pois mostrou que o material possui caráter não citotóxico, o que é um pré-requisito para a sua aplicação como biomaterial. Este caráter não citotóxico foi apresentado em todas as amostras avaliadas, independente da fase cristalina presente.

- Os testes *in vitro* de bioatividade mostram por análise FTIR que há formação de camada amorfa de Ca-P no vidro tratado a 700 °C por 4 h, após sua exposição por 48 h em SBF, e que o início da formação de HCA ocorre em período de 5 dias. O VC tratado a temperatura de 775 °C mostrou ser mais bioativo dentre os materiais avaliados, pois o início da formação de HCA sobre sua superfície ocorre em aproximadamente 24h, e após período de 7 dias a camada de HCA dominou o espectro de FTIR. Provavelmente, este comportamento deve-se a presença da fase cristalina whitlockite ou β-TCMP. A amostra tratada termicamente a 975 °C apresentou espectros semelhantes até o final do período de 5 dias de exposição ao SBF, não sendo observadas mudanças. Somente após 7 dias foi possível observar o início da formação de HCA sobre o material, e em 14 dias de exposição, a camada de HCA sobrepujou a superfície da amostra.

Por fim, é possível concluir que vidros baseados na composição 57,75% $CaO.P_2O_5$ – 30% SiO_2 – 17,25 % MgO (% peso) podem resultar em vitrocerâmicos com diferentes índice de cristalinidade através de variados tratamentos térmicos (em função dos parâmetros de processamento tempo e temperatura), formando classes de biomateriais com propriedades mecânicas e biológicas distintas para aplicações biomédicas.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Algumas questões relativas a este trabalho de tese necessitam ainda ser exploradas, sendo propostas sugestões para trabalhos futuros:

- Avaliação da usinabilidade dos materiais desenvolvidos;
- Avaliação da tenacidade à fratura pelo método SEVNB;
- Determinação do módulo de Weibull de vidros e VC desenvolvidos;
- Avaliação da adesão interfacial da camada de HCA depositada sobre os biomateriais após testes *in vitro* de bioatividade em SBF;
- Realização de testes *in vitro* com cultura celular de osteoblastos.

REFERÊNCIAS

1. OH, S.; OH, N.; APPLEFORD, M.; ONG, J.L. Bioceramics for Tissue Engineering Applications – A Review. **American Journal of Biochemistry and Biotechnology,** v. 2, n. 2, p. 49-56, 2006.

2. HENCH, L.L.; PEREIRA, M.M.; ORÉFICE, R.L.; JONES, J.R. Biocompatibilidade, bioatividade e engenharia de tecidos. In: ORÉFICE, R.L.; PEREIRA, M.M.; MANSUR, H.S. **Biomateriais: Fundamentos e Aplicações.** Rio de Janeiro: Editora Cultura Médica, 2005. Cap. 16, p. 481- 505.

3. THAMARAISELVI, T. V.; RAJESWARI S. Biological Evaluation of Bioceramic Materials - A Review. **Trends Biomaterials and Artificial Organs**, v. 18, n. 1, p 9-17, 2004.

4. HENCH, L.L. Bioceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, p. 1705-1728, 1998.

5. MARGHUSSIAN, V.K.; MESGAR, A.S.-M. Effects of composition on crystallization behaviour and mechanical properties of bioactive glass-ceramics in the MgO-CaO-SiO_2-P_2O_5 system. **Ceramics International**, v. 26, p. 415-420, 2000.

6. YU, B.; LIANG, K.; GU, S. Effect of the microstructure on the mechanical properties of CaO-P_2O_5-SiO_2-MgO-F^- glass ceramics. **Ceramics international**, v. 29**,** p. 695-698, 2003.

7. KANSAL, I.; GOEL, A.; TULYAGANOV, D.U.; FERREIRA, J.M.F. Effect of some rare-earth oxides on structure, devitrification and properties of diopside based glasses. **Ceramics International**, v. 35, p. 3221-3227, 2009.

8. LI, P.; YANG, Q.; ZHANG, F. The effect of residual glassy phase in a bioactive glass-ceramic on the formation of its surface apatite layer in vitro. **Journal of materials science: Materials in medicine**, v. 3, p. 452-456, 1992.

9. SALINAS, A.J.; ROMÁN, J.; VALLET-REGÍ, M.; OLIVEIRA, J.M.; CORREIA, R.N.; FERNANDES, M.H. In vitro bioactivity of glass and glass-ceramics of the 3CaO.P_2O_5-CaO.SiO_2-CaO.MgO.2SiO_2 system. **Biomaterials**, v. 21, p. 251-257, 2000.

10. KOKUBO, T.; KIM, H.-M.; KAWASHITA, M. Novel bioactive materials with different mechanical properties. **Biomaterials**, v. 24, p. 2161-2175, 2003.

11. KOKUBO, T. Bonding Mechanism of Bioactive Glass-ceramic A-W to Living Bone. In: YAMAMURO, T.; HENCH, L.L.; WILSON, J. **CRC Handbook of Bioactive Ceramics.** Boca Raton: CRC Press LLC, 1990. p. 41-49.

12. AGATHOPOULOS, S.; TULYAGANOV, D.U.; VENTURA, J.M.G; KANNAN, S.; SARANTI, A.; KARAKASSIDES, M.A.; FERREIRA, J.M.F. Structural analysis and devitrification of glasses based on the $CaO–MgO–SiO_2$ system with B_2O_3,Na_2O, CaF_2 and P_2O_5 additives. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, p. 322–328, 2006.

13. SALAMA, S.N.; DARWISH, H.; ABO-MOSALLAM, H.A. HA forming ability of some glass-ceramics of the $CaMgSi_2O_6–Ca_5(PO_4)_3F–CaAl_2SiO_6$ system. **Ceramics International**, v. 32, p. 357–364, 2006.

14. OLIVEIRA, J.M.; FERNANDES, M.H.; CORREIA, R.N. Development of a New Glass Ceramic in the System $MgO\text{-}3CaO.P_2O_5\text{-}SiO_2$. **Bioceramics**, v. 5, p. 7-14, 1997.

15. OLIVEIRA, J.M. **Desenvolvimento de vidros e de vidros cerâmicos sílico-fosfatados com elevado teor de alcalino-terrosos para aplicações biomédicas.** 2000. 199f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia dos Materiais) – Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2000.

16. QUEIROZ, C.M.G.A. **Cristalização de biomateriais vitrocerâmicos e mineralização em meio fisiológico simulado.** 2005. 170f. Dissertação (Doutorado em Ciências e Tecnologia dos Materiais) – Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2005.

17. OLIVEIRA, J.M.; CORREIA, R.N.; FERNANDES, M.H. Surface modifications of a glass and a glass-ceramic of the $MgO\text{-}3CaO.P_2O_5\text{-}SiO_2$ system in a simulated body fluid. **Biomaterials**, v. 16, p. 649-654, 1995.

18. ROMAN, J.; SALINAS, A.J.; VALLET-REGI, M.; OLIVEIRA, J.M.; CORREIA, R.N.; FERNANDES, M.H. Role of acid attack in the in vitro bioactivity of a glass ceramic of the $3CaO.P_2O_5\text{-}CaO.SiO_2\text{-}CaO.MgO.2SiO_2$ system. **Biomaterials**, v. 22, p. 2013-2019, 2001.

19. ALMEIDA, N.A.F., FERNANDES, M.H.V.. Effect of glass-ceramic crystallinity on the formation of simulated apatite layers. **Materials Science Forum**, v. 514-516, p. 1039-1043, 2006.

20. SATA, T. Phase Relationships in the System $3CaO.P_2O_5$-MgO-SiO_2. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 31, p. 408-412, 1958.

21. STRNAD, Z. Glass-Ceramic Materials. In:_____ **Glass Science and Techonology**. Amsterdan: Elsevier Science Publishing Company, 1986. v. 8, p. 268.

22. ZARZYCKI, J. **Glasses and the Vitreous State.** Cambridge: Cambridge University Press, 1991.

23. VARSHNEYA, A.K. Fundamentals of the Glassy State. In: VARSHNEYA, A.K. **Fundamentals of Inorganic Glasses.** 2nd Edition. Sheffield: Society of Glass Technology, 2006. p. 17-32.

24. SCHERER, G.W. Glass Formation and Relaxation. In: SCHERER, G.W. **Materials Science & Technology.** Weinheim: Wiley-VCH, 1991. v. 9, p. 119-173.

25. NAVARRO, J.M.F. El estado vítreo y La estructura de los vidrios. In: NAVARRO, J.M.F. **El Vidrio**. Madrid: C.S.I.C., 1991. p. 47-73.

26. O'DONNELL, M.D.; WATTS, S.J.; LAW, R.V.; HILL, R.G. Effect of P_2O_5 content in two series of soda lime phosphosilicate glasses on structure and properties – Part I: NMR. **Journal of Non-Crystalline Solids,** v. 354, p. 3554–3560, 2008.

27. TILOCCA, A.; CORMACK, A.N. Structural Effects of Phosphorus Inclusion in Bioactive Silicate Glasses. **J. Phys. Chem. B**, v. 111, p. 14256-14264, 2007.

28. OLIVEIRA, J.M.; CORREIA, R.N.; FERNANDES, M.H.; ROCHA, J. Influence of the CaO/MgO Ratio on the Structure of Phase-separated Glasses: a Solid State ^{29}Si and ^{31}P MAS NMR study. **Journal of Non-Crystalline Solids,** v. 265, n. 3, p. 221-229, 2000.

29. KINGERY, W.D.; BOWEN, H.K.; UHLMANN, D.R. Structure of Glasses. In: _____ **Introduction to Ceramics**. 2nd Edition. New York: Academic Press, INC, 1975. p. 91-125.

30. SHELBY, J.E. Immiscibility/Phase Separation. In: _____ **Introduction to Glass Science and Technology**. 2nd Edition. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2005. p. 51-71.

31. JAMES, P.F. Review: Liquid-Phase Separation in Glass-Forming Systems. **Journal of Materials Science,** v. 10, p. 1802-1825, 1975.

32. DEUBENER, J.; OSBORNE, Z.A.; WEINBERG, M.C. Determination of the Liquid-Liquid Surface Energy in Phase Separating Glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 215, p. 252-261, 1997.

33. BAYLOR, R.; BROWN, J.J. Phase Separation of Glasses in the System SrO-B_2O_3-SiO_2. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 59, p. 131-136, 1976.

34. LOEHMAN, R.E. Oxynitride Glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids,** v. 42, p. 433-446, 1980.

35. SHAW, T.M.; THOMAS, G.; LOEHMAN, R.E. Formation and Microstructure of Mg-Si-O-N Glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 67, p. 643-647, 1984.

36. OLIVEIRA, J.M.; CORREIA, R.N.; FERNANDES, M.H.V. Formation of Convoluted Silica Precipitates during Amorphous Phase Separation in the $Ca_3(PO_4)$-SiO_2-MgO System. **Journal of American Ceramics Society,** v. 83, n. 5, p. 1296-1298, 2000.

37. OLIVEIRA, J.M.; CORREIA, R.N.; FERNANDES, M.H.V. Effect of SiO_2 on amorphous phase separation of CaO-P_2O_5-SiO_2-MgO glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 273, p. 59-63, 2000.

38. OLIVEIRA, J.M.; CORREIA, R.N.; FERNANDES, M.H.V. Effect of MgO Additions on Amorphous Phase Separation in Silico-Phosphate Glasses. In: International Congress on Glass, 18, 1998, Ohio. **Proceedings…** Ohio: The American Ceramic Society, 1998. p. 80-85.

39. TAYLOR, P. Peculiar Morphology in Some Phase-Separated Multicomponent Silicate Glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 75, p. 1276-1277, 1992.

40. KINGERY, W.D.; BOWEN, H.K.; UHLMANN, D.R. Phase transformation. In: _____ **Introduction to Ceramics**. 2nd Edition. New York: Academic Press, INC, 1975, p. 368-375.

41. HOLAND, W.; BEALL, G.H. **Glass-Ceramic Technology.** New York: Wiley-Blackwell, Inc, 2002.

42. BEALL, G.H. Design and properties of Glass-ceramics. **Annual Reviews Materials Science**, v. 22, p. 91-119, 1992.

43. JAMES, P.F. Glass Ceramics: New Composition and Uses. **Journal of Non-Crystalline Solids,** v. 181, p. 1-15, 1995.

44. DOREMUS, R.H. Crystallization. In: _____ **Glass Science**. 2nd Edition. John Wiley & Sons 1994, 73-98p.

45. STOOKEY, S.D. Catalyzed Crystallization of Glass in Theory and Practice. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 51, p. 805-808, 1959.

46. FOKIN, V.M.; ZANOTTO, E.D; YURITSYN, N.S.; SCHMELZER, J.W.P. Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: A forty years perspective. **Journal of Non-Crystalline Solids,** v. 352, p. 2681-2714, 2006.

47. VOGEL, W. Chapter 10: Crystallization of glasses. In_ **Glass Chemistry**. 2nd ed. Berlin: Springer-Verlag. 1994, p.280-362.

48. MATUSITA, K.; SAKKA, S.; MATSUI, Y. Determination of the Activation Energy for Cristal Growth by Differential Thermal analysis. **Journal of Materials Science**, v. 10, p. 961-966, 1975.

49. MATUSITA, K.; SAKKA, S. Kinetic Study of the Crystallization of Glass by Differencial Scanning Calorimetry. **Physics and Chemistry of Glasses**, v. 20, p. 81-84, 1979.

50. BRANDA, F.; MAROTTA, A.; BURI, A. A new parameter to evaluate nucleation in glasses from DTA curves. **Thermochimica Acta**, v. 128, p. 39-43, 1988.

51. MAROTTA, A.; SAIELLO, S.; BRANDA, F.; BURI, A. Nucleation and crystal growth in Na2O·2 CaO·3 SiO2 glass: a DTA study. **Thermochimica Acta,** v. 46, n. 2, p. 123-129, 1981.

52. FOKIN, V.M.; CABRAL, A.A.; REIS, R.M.C.V.; NASCIMENTO, M.L.F.; ZANOTTO, E.D. Critical assessment of DTA–DSC methods for the study of nucleation kinetics in glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids,** v. 356, p. 358–367, 2010.

53. OLIVEIRA, A.L.; OLIVEIRA, J.M.; CORREIA, R.N.; FERNANDES, M.H.; FRADE, J.R. Crystallization of Whitlockite From a Glass in the System CaO-P_2O_5-SiO_2-MgO. **Journal of the American Ceramic Society,** v. 81, p. 3270-3276, 1998.

54. GUTIERRES, M.; LOPES, M.A.; HUSSAIN, N.S.; CABRAL, A.T.; ALMEIDA, L.; SANTOS, J.D. Substitutos Ósseos - Conceitos Gerais e Estado Actual. **Arquivos de Medicina**, v. 19, n. 4, p. 153-162, 2006.

55. TEOH, S.H. Introduction to biomaterials engineering and processing – an overview. In: HIN, T.S. **Engineering Materials for biomedical applications**. Singapore: World Scientific, 2004. p. 1-15.

56. NAVARRO, M.; MICHIARDI, A.; CASTAÑO, O.; PLANELL, J.A. Review - Biomaterials in orthopaedics. **Journal of the Royal Society Interface**, v. 5, p. 1137–1158, 2008.

57. HENCH, L.L.; WILSON, J. Introduction. In: _____**An Introduction to Bioceramics**. Singapore: World Scientific, 1993. p. 1-25. (Advanced Series in Ceramics).

58. HENCH, L.L. Bioceramics: From Concept to Clinic. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74, n. 7, p. 1487-510, 1991.

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

60. HENCH, L.L. A forcast for the future. **Biomaterials,** v. 19, p. 1419, 1998.

61. HENCH, L.L.; ANDERSSON, O. Bioactive Glasses. In: HENCH, L.L.; WILSON, J. **An Introduction to Bioceramics.** Singapore: World Scientific, 1993. p. 41-62. (Advanced Series in Ceramics).

62. FILGUEIRAS, M.R.; LA TORRE, G.; HENCH, L.L. Solution effects on the surface reactions of a bioactive glass. **Journal of Biomedical Material Research**, v. 27, p. 445-453, 1993.

63. CAO, W.; HENCH, L.L. Bioactive Materials. **Ceramics international,** 22, p. 493-507. 1996.

64. HAYAKAWA, S.; TSURU, K.; OHTSUKI, C.; OSAKA, A. Mechanism of apatite formation on a sodium silicate glass in a simulated body fluid. **Journal of the American Ceramics Society**, v. 82, p. 2155-2160, 1999.

65. KIM, S.; RYU, H.S.; SHIN, H.; JUNG, H.S.; HONG, K.S. In-Situ Observation of Hydroxyapatite Nanocrystal Formation from Amorphous Calcium Phosphate in Calcium-Rich Solutions. **Mater. Chem. Phys.**, v. 91, p. 500, 2005.

66. ABBONA, F.; BARONNET, A. A XRD and TEM study on the transformation of amorphous calcium phosphate in the presence of magnesium. **Journal of Crystal Growth,** v. 165, p. 98-105, **1996**.

67. MATHEW, M.; TAKAGI, S. Structures of Biological Minerals in Dental Research. **J. of Res. of the National Institute of Standards and Tech.**, v. 106, n. 6, p. 1035-1044, 2001.

68. GOU, Z.; CHANG, J. Synthesis and in vitro bioactivity of dicalcium silicate powders. **Journal of the European Ceram. Soc.**, v. 24, p. 93-99, 2004.

69. GOU, Z.; CHANG, J.; GAO, J.; WANG, Z. *In vitro* bioactivity and dissolution of $Ca_2(SiO_3)(OH)_2$ and -Ca_2SiO_4 fibers. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, p. 3491-3497, 2004.

70. ZHANG, K.; YAN, H.; BELL, D.C.; STEIN, A.; FRANCIS, L.F. Effects of materials parameters on mineralization and degradation of sol-gel bioactive glasses with 3D-ordered macroporous structures. **Journal of Biomedical Mater. Res. A.**, v. 66A, p. 860-869, 2003.

71. SIRIPHANNON, P.; KAMESHIMA, Y.; YASUMORI, A.; OKADA, K.; HAYASHI, S. Formation of hydroxyapatite on $CaSiO_3$ powders in simulated body fluid. **Journal of the European Ceram. Soc.**, v. 22, p. 511-520, 2002.

72. WALLACE, F.E.; HILL, R.G.; PEMBROKE, J.T.; BROWN, C.J.; HATTON, P.V. Influence of sodium oxide content on bioactive glass properties. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 10, p. 697-701, 1999.

73. OKAZAKI, M. Crystallographic behaviour of fluoridated hydroxyapatites containing Mg^{2+} and CO_3^{2-} ions. **Biomaterials**, v. 12, p. 831-835, 1995.

74. OKAZAKI, M. Crystallographic properties of heterogeneous Mg-containing fluoridated apatites synthesized with a two-step supply system. **Biomaterials**, v. 16, p. 703-707, 1995.

75. LEGEROS, R.Z.; SAKAE, T.; BAUTISTA, C.; RETINO, M.; LEGEROS, J.P. Magnesium and carbonate in enamel and synthetic apatites. **Advances in Dental Res.**, v. 10, p. 225-231, 1996.

76. LI, X.; ITO, A; SOGO, Y; WANG, X.; LEGEROS, R.Z. Solubility of Mg-containing β-tricalcium phosphate at 25 °C. **Acta Biomaterialia**, v. 5, p. 508–517, 2009.

77. YAMASAKI, Y.; YOSHIDA, Y.; OKAZAKI, M.; SHIMAZU, A.; UCHIDA, T.; KUBO, T.; AKAGAWA, Y.; HAMADA, Y.; TAKAHASHI, J.; MATSUURA, N. Synthesis of functionally graded $MgCO_3$ apatite accelerating osteoblast adhesion. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 62, p. 99-105, 2002.

78. KARLSSON, K.H.; HUPA, L. Thirty-five years of guided tissue engineering. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, p. 717-721, 2008.

79. HOLAND, W.; RHEINBERGER, V.; APEL, E.; RITZBERGER, C.; ROTHBRUST, F.; KAPPERT, H.; KRUMEICH, F.; NESPER, R. Future perspective of biomaterials for dental restoration. **Journal of European Ceramic Society**, v. 29, p. 1291-1297, 2009.

80. HOLAND, W. Biocompatible and bioactive glass-ceramics – state of the art and new directions. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 219, p. 192-197, 1997.

81. OONISHI, H.; KUSHITANI, S.; YASUKAWA, E.; IWAKI, H.; HENCH, L.L.; WILSON, J.; TSUJI, E.; SUGIHARA, T. Particulate bioglass compared with hydroxyapatite as a bone graft substitute. **Journal of Clinical Orthopedics and Related Res.**, v. 334, p. 316-325, 1997.

82. OONISHI, H.; HENCH, L.L.; WILSON, J.; SUGIHARA, T.; TSUJI, E.; KUSHITANI, S.; IWAKI, H. Comparative bone growth behavior in granules of bioceramic materials of various sizes. **Journal of Biomedical Materials Research.,** v. 44, p. 31-43, 1999.

83. OONISHI, H.; HENCH, L.L.; WILSON, J.; SUGIHARA, T.; TSUJI, E.; MATSUURA, M.; KIN, S.; YAMAMOTO, T.; MIZOKAWA, S. Quantitative comparison of bone growth behavior in granules of Bioglass, A-W glass-ceramic, and hydroxyapatite **Journal of Biomedical Materials Research.**, v. 51, p. 37-46, 2000.

84. MARGHUSSIAN, V.K; MESGAR, A.S. Effects of composition on crystallization behaviour and mechanical properties of bioactive glass-ceramics in the MgO-CaO-SiO_2-P_2O_5 system. **Ceramics International**, v. 26, p. 415-420, 2000.

85. YU, B.; LIANG, K.; GU, S. Effect of the microstructure on the mechanical properties of CaO-P_2O_5-SiO_2-MgO-F^- glass-ceramics. **Ceramics international**, v. 29, p. 695-698, 2003.

86. QUEIROZ, C.M.; FRADE, J.R.; FERNANDES, M.H.V. SiO_2−MgO−3CaO·P_2O_5−K_2O glasses and glass-ceramics: effect of crystallisation on the adhesion of SBF apatite layers. **Key Engineering Materials,** v. 254-256, p. 155-158, 2004.

87. BRÖMER, H.; DEUTSCHER, K.; BLENCKE, A.; PFEIL, E.; STRUNZ, V. Properties of the bioactive implant material 'Ceravital'. **Science of Ceramics**, v. 9, p. 219-223, 1977.

88. GROSS, U.M.; MULLER-MAI, C.; VOIGT, C. Ceravital® bioactive glass ceramics. In: HENCH, L.L.; WILSON, J. **An Introduction to Bioceramics.** Singapore: World Scientific, 1993. p. 105-123. (Advanced Series in Ceramics).

89. HOLAND, W.; VOGEL, W. Machinable and phosphate glass ceramics. In: HENCH, L.L.; WILSON, J. **An Introduction to Bioceramics**. Singapore: World Scientific, 1993. p. 125-137. (Advanced Series in Ceramics).

90. KOKUBO, T. Bioactive glass-ceramics: properties and applications. **Biomaterials**, 12, p. 155-163, 1991.

91. KOKUBO, T. A/W glass-ceramic: processing and properties. In: HENCH, L.L.; WILSON, J. **An Introduction to Bioceramics**. Singapore: World Scientific, 1993. p. 75-88. (Advanced Series in Ceramics).

92. HENCH, L.L.; WEST, J.K. Biological applications of bioactive glasses. **Life Chemistry Reports**, v. 13, p. 187-241, 1996.

93. LEGEROS, R.Z. Properties of osteoconductive biomaterials: calcium phosphates. **Clinical Orthopaedics and Related Research**, v. 395, p. 81-98, 2002.

94. PARK, J.B.; LAKES, R.S. Ceramic Implant Materials. In: _____ **Biomaterials:** An introduction. 3th Edition. New York: Springer Science, 2007. p. 140-170.

95. BANDYOPADHYAY, A.; BERNARD, S.; XUE, W.; BOSE, S. Calcium Phosphate-based Resorbable Ceramics: Influence of MgO, ZnO and SiO_2 Dopants. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, p. 2675-2688, 2006.

96. KALITA, S.J.; BHARDWAJ, A.; BHATT, H.A. Nanocrystalline Calcium Phosphate Ceramics in Biomedical Engineering. **Materials Science and Engineering C**, v. 27, p. 441-449, 2007.

97. BROWN, P.W. Hydration behavior of calcium phosphates is analogous to hydration behavior of calcium silicates. **Cement and Concrete Research**, *v.* 29, p. 1167-1171, 1999.

98. HENCH, L.L.; BEST, S. Ceramics, Glasses, and, Glass-ceramics. In: RATNER, B.D.; HOFFMAN, A.S.; SCHOEN, F.J.; LEMONS, J.E. **Biomaterials Science:** An Introduction to Materials in Medicine. 2nd Edition. California: Elsevier Academic Press, 2004. p. 153-169.

99. ROSSI, A.M.; RODRIGUES, C.V.; SERRICELLA, P.; LINHARES, A.B.R.; GUERDES, R.M.; BOROJEVIC, R.; FARINA, M.; DUARTE, M.E.L. Characterization of a bovine collagen-hydroxyapatite scaffold for bone tissue engineering. **Biomaterials**, v. 24, p. 4987-4997, 2003.

100. BILLOTTE, W.G. Ceramic Biomaterials. In: PARK, J.B.; BRONZINO, J.D. **Biomaterials:** Principles and Applications. Boca Raton: CRC Press LLC, 2003. p. 21-54.

101. ASTM: C 1161-02. **Standard test method for determination for flexural strength of advanced ceramics at ambient temperature**, 2002.

102. PONTON, C.B.; RAWLINGS, R.D. Vickers Indentation Fracture Test. Part 1: Review of Literature and Formulation of Standardized Indentation Toughness Equations. **Materials Science Technology**, v. 5, p. 865–872, 1989.

103. BALDASSARRI, M.; MARGOLIS, H.C.; BENIASH, E. Compositional Determinants of Mechanical Properties of Enamel. **Journal of Dental Research**, v. 87, p. 645, 2008.

104. KIM, H.; KIM, T. Measurement of hardness on traditional ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, p. 1437-1445, 2002.

105. ROUXEL, T.; SANGLEBOEUF, J.; MOYSAN, C.; TRUFFIN, B. Indentation topometry in glasses by atomic force microscopy. **Journal of Non-Crystalline Solids,** 344, p.26-36, 2004.

106. ZIEMATH, E.C.; HERRMANN, P.S.P. Densification and residual stresses induced in glass surfaces by Vickers indentations. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 273, p. 19-24, 2000.

107. QUINN, G.D. Indentation Size effect for glasses: Yes, there is a fracture contribution. In: BRADT, R.C.; MUNZ, D.; SAKAI, M.; WHITE, K.W. **Fracture Mechanics of Ceramics**: Active materials, nanoscale materials, composites, glass, and fundamentals. N.Y.: Springer Science, 2005. p. 149-172.

108. NYCHKA, J.A.; LI, D.; ALEXANDER, B. In vitro bioactivity of 45S5 bioactive glass as a function of indentation load. **J. Mechanical Behavior of Biomedical Materials,** v. 1, n. 3, p. 243-251, 2008.

109. RIOS, C.T.; COELHO, A.A.; BATISTA, W.W.; GONÇALVES, M.C.; CARAM, R. ISE and fracture toughness evaluation by Vickers hardness testing of an Al_3Nb–Nb_2Al–AlNbNi in situ composite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 472, n. 1-2, p. 65-70, 2009.

110. TICKOO, R.; TANDON, R.P.; BAMZAI, K.K.; KOTRU, P.N. Indentation induced testing studies on lanthanum modified lead titanate ceramics. **Materials Science and Engineering B**, v. 110, p. 177-184, 2004.

111. QUINN, G.D.; BRADT, R.C. On the Vickers Indentation Fracture Toughness Test. **Journal of American Ceramics Society**, v. 90, p. 673–680, 2007.

112. DÉRIANO, S.; JARRY, A.; ROUXEL, T.; SANGLEBOEUF, J.-C.; HAMPSHIRE, S. The indentation fracture toughness (K_C) and its parameters: the case of silica-rich glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids,** v. 344, p. 44–50, 2004.

113. FETT, T.; KOUNGA NJIWA, A.B.; RÖDEL, J. Crack opening displacements of Vickers indentation cracks. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 72, p. 647–659, 2005.

114. APEL, E.; DEUBENER, J.; BERNARD, A.; HÖLAND, M.; MÜLLER, R.; KAPPERT, H.; RHEINBERGER, V.; HÖLAND, W. Phenomena and mechanisms of crack propagation in glass-ceramics. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 1, p. 313-325, 2008.

115. MARCHI, J. **Estudo de sinterização de cerâmicas à base de nitretos de silício utilizando-se como aditivos óxidos de cério e alumínio.** 1999. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 1999.

116. NIIHARA, K. A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics. **Journal of Materials Science Letter**, v. 2, p. 221-223, 1983.

117. COOK, R.F.; PHARR, G.M. Direct Observation and Analysis of Indentation Cracking in Glasses and Ceramics. **Journal of American Ceramic Society**, v. 73, p. 787-817, 1990.

118. ANSTIS, G.R.; CHANTIKUL, P.; LAWN, B.R.; MARSHALL, D.B. **J. Am. Ceram. Soc**., v. 64, p. 533-538, 1981.

119. AGUILAR, M.T.P.; SILVA, A.P.; CORRÊA, E.C.S.; CETLIN, P.R. Análise da capacidade de deformação do concreto: Módulo de Young x Módulo de deformação. In: **CBECiMat, 17.**, 2006, Foz do Iguaçu, p. 3672-3684.

120. VARSHNEYA, A.K. Elastic properties and Microhardness of Glass. In: VARSHNEYA, A.K. **Fundamentals of Inorganic Glasses.** 2nd Edition. Sheffield: Society of Glass Technology, 2006. p. 187-210.

121. BERUTTI, F.A. **Aplicação de métodos de ultrassom para avaliação e caracterização da microestrutura de materiais cerâmicos à base de alumina e sua associação com propriedades mecânicas**. 2004. 152f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

122. **Medidas de constantes elásticas através de ultrassom**. Disponível em: <www.fem.unicamp.br/~caram/ultra.htm> Acesso em: 03 agosto de 2010.

123. JCPDS. **Selected Powder Diffraction Data for Metals and Alloys.** JCPDS International centre for diffraction data, 2002.

124. KRIMM, S.; TOBOLSKY, A.V. Quantitative x-ray studies of order in amorphous and crystalline polymers. Quantitative x-ray determination of crystallinity in polyethylene. **Journal of Polymer Science**, v. 7, n. 1, p. 57-76, 1951.

125. ALMEIDA, N.A.F. **Efeito da ceramização na reactividade superficial de vidros de Ca-P-Mg-Si.** 2006. 88f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de Aveiro, Aveiro, 2006.

126. SUZUKI**,** I. Thermal expansion of periclase and olivine, and their anharmonic properties. **Journal of Physics of the Earth**, v. 23, p. 145-159, 1975.

127. RODRIGUEZ-CARVAJAL, J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. **Physica B,** v. 192, p. 55-69, 1993.

128. ASTM: C 1327-99. **Standard test method for vickers indentation hardness of advanced ceramics,** p. 1-8, 1999.

129. ASTM: C 1421-99. **Standard test method for determination of fracture toughness of advanced ceramics at ambient temperature**, p. 1-32, 1999.

130. ASTM: C 1327-03. **Standard test method for vickers indentation hardness of advanced ceramics,** 2003.

131. HABIBE, A.F.; MAEDA, L.D.; SOUZA, R.C.; BARBOZA, M.J.R.; DAGUANO, J.K.M.F.; ROGERO, S.O., SANTOS, C. Effect of bioglass additions on the sintering of Y-TZP bioceramics. **Materials Science and Engineering: C**, v. 29, p. 1959-1964, 2009.

132. ISO DOCUMENT 10993-5. **Biological evaluation of medical devices, Part 5, Tests for cytotoxicity: in vitro methods**, 1992.

133. BICALHO, L. A. **Cerâmicas dentárias à base de ZrO_2 aditivadas com biovidro:** processamento, caracterização estrutural e mecânica. 2009. 313f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.

134. FERNANDES, M.H.F.V. Matérias-Primas e Principais Tipos de Vidros. In:_ **Introdução à Ciência dos vidros**. Aveiro: Universidade Aberta, 2001. p. 39-44.

135. KLUG, H.P.; ALEXANDER, L.E. **X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials**. New York: John Wiley, 1974.

136. ITATANI, K.; TAKAHASHI, M.; HOWELL, F.S.; AIZAWA, M. Effect of metal-oxide addition on the sintering of β-Calcium Orthophosphate. **Journal of Mater. Sci.: Materials and Medicine**, v. 13, p. 707–713, 2002.

137. RAUS, W.; NOLZE, G. PowderCell - a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. **Journal of Applied Crystallography,** v. 29, p. 301-303, 1996.

138. SCHROEDER, L.W.; DICKENS, B.; BROWN, W.E. Crystallographic studies of the role of Mg as a stabilizing impurity in β-$Ca_3(PO_4)_2$: II. Refinement of Mg-containing β-$Ca_3(PO_4)_2$. **J Solid State Chem**, v. 22, p. 253–62, 1977.

139. ENDERLE, R.; GOTZ-NEUNHOEFFER, F.; GOBBELS, M.; MULLER, F.A.; GREIL, P. Influence of magnesium doping on the phase transformation temperature of β-TCP ceramics examined by Rietveld refinement. **Biomaterials**, v. 26, p. 3379–3384, 2005.

140. KANNAN, S.; GOETZ-NEUNHOEFFER, F.; NEUBAUER, J.; PINA, S.; TORRES, P.M.C.; FERREIRA, J.M.F. Synthesis and structural characterization of strontium- and magnesium-co-substituted β-tricalcium phosphate. **Acta Biomaterialia**, v. 6, p. 571–576, 2010.

141. RICHET, P.; MYSEN, B.O.; INGRIN, J. High-temperature X-ray diffraction and Raman spectroscopy of diopside and pseudowollastonite. **Phys. Chem. Minerals**, v. 25, p. 401-414, 1998.

142. QUEIROZ, C.A. Phase separation in $0.45SiO_2$-$0.45MgO$-$0.1(3CaO.P_2O_5)$ glass investigated by TEM, SEM and AFM. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON GLASS, XXII, 2010, Bahia – Brazil. **Book of Abstracts.** Bahia: ICG, 2010. p. 62.

143. SATA, T. Phase relations in the system $3CaO.P_2O_5$-$CaO.MgO.2SiO_2$-SiO_2. **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, v. 32 [2], p. 105-108, 1959.

144. KARAMANOV, A.; PELINO, M. Induced crystallization porosity and properties of sintereds diopside and wollastonite glass-ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, p. 555–562, 2008.

145. KARAMANOV, A.; PELINO, M. Sinter-crystallisation in the diopside–albite system. Part I. Formation of induced crystallisation porosity. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, p. 2511–2517, 2006.

146. QUINN, J.B.; SUNDAR, V.; LLOYD, I.K. Influence of microstructure and chemistry on the fracture toughness of dental ceramics. **Dental Materials**, v. 19, p. 603-611, 2003.

147. SARGENT, P.M. In_ BLAU, P.J.; LAWN, B.R. **Microindentation techniques in materials science and engineering**. Philadelphia: American Society for Metals, 1986. p. 160–73.

148. QUINN, J.B.; QUINN, G.D. Indentation brittleness of ceramics: a fresh approach. **J. Materials Science,** v. 32, p. 4331-4346, 1997.

149. LI, H.; BRADT, R.C. The indentation load/size effect and the measurement of the hardness of vitreous silica. **J. Non-Crystalline Solids,** v. 146, p. 197-212, 1992.

150. SAHIN, O.; UZUN, O.; KOLEMEN, U.; UCAR, N. Vickers microindentation hardness studies of β-Sn single crystals. **Materials Characterization,** v. 58, p. 197–204, 2007.

151. GONG, J.; WU, J.; GUAN, Z. Examination of the Indentation Size Effect in Low-load Vickers Hardness Testing of Ceramics. **J. Europ. Cer. Society,** v. 19**,** p. 2625-2631, 1999.

152. MUNZ, D.; FETT, T. **Ceramics:** mechanical properties, failure behavior, materials selection. V. 36, series in Materials Science. Berlin: Springer-Verlag, 1999. p. 25-39.

153. LAWN, B.R.; EVANS, A.G.; MARSHALL, D.B. Elastic/plastic indentation damage in ceramics: the median/radial crack system. **J. Amer. Ceram. Soc.,** v. 63, n. 9-10, p. 574-581, 1980.

154. LAWN, B.R.; SWAIN, M.V. Microfracture beneath point indentations in brittle solids. **Journal of Materials Science,** v. 10, p. 113, 1973.

155. GONG, J.; GUAN, Z. Effect of microcracking on the energy-balance relationship for hardness testing of ceramics. **Materials Letters,** v. 49, p. 180–184, 2001.

156. DAI, K. Rational utilization of the stress shielding effect of implants. In: POITOUT, D.G. **Biomechanics and biomaterials in orthopedics**. Singapore: Springer-Verlag, 2004. p. 208-215.

157. GUR, C.H.; OZTURK, A. Determination of the influence of TiO_2 on the elastic properties of a mica based glass ceramic by ultrasonic velocity measurements. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, p. 3655–3662, 2005.

158. LOPES, M.A.; SILVA, R.F.; MONTEIRO, F.J.; SANTOS, J.D. Microstructural dependence of Young's and shear moduli of P_2O_5 glass reinforced hydroxyapatite for biomedical applications. **Biomaterials**, v. 21, p. 749-754, 2000.

159. ROUXEL, T. Elastic Properties and Short-to Medium-Range Order in Glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 10, p. 3019–3039, 2007.

160. KATZ, J.L. Orthopedic Applications. In: RATNER, B.D.; HOFFMAN, A.S.; SCHOEN, F.J.; LEMONS, J.E. **Biomaterials Science:** An Introduction to Materials in Medicine. California: Elsevier Academic Press, 1996. p. 344.

161. HARMAND, M.F. Cytotoxicity. Part I: Toxicological Risk Evaluation Using Cell Culture. In: BRAYBROOK, J. **Biocompatibility Assessment of Medical Devices and Materials.** New York: John Wiley & Sons, 1997. p. 119-124.

162. OLIVEIRA, J.M.; CORREIA, R.N.; FERNANDES, M.H. Effects of Si speciation on the in vitro bioactivity of glasses. **Biomaterials**, v. 23, p. 371–379, 2002.

163. SABOORI, A.; RABIEE, M.; MOZTARZADEH, F.; SHEIKHI, M.; TAHRIRI, M.; KARIMI, M. Synthesis, characterization and in vitro bioactivity of sol-gel-derived SiO_2–CaO–P_2O_5–MgO bioglass. **Materials Science and Engineering C**, v. 29, p. 335–340, 2009.

164. ELBATAL, H.A.; AZOOZ, M.A.; KHALIL, E.M.A.; SOLTAN MONEMC, A.; HAMDY, Y.M. Characterization of some bioglass–ceramics. **Materials Chemistry and Physics**, v. 80, p. 599–609, 2003.

165. PEITL, O.; LATORRE, G.P.; HENCH, L.L. Effect of crystallization on apatite-layer formation of bioactive glass 45S5. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 30, p. 509-514, 1996.

166. PEITL, O. ZANOTTO, E.D., HENCH, L.L. Highly bioactive P_2O_5-NaO-CaO-SiO_2 glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 292, p. 115-126, 2001.

167. BOHNER, M.; LEMAITRE, J. Can bioactivity be tested in vitro with SBF solution? **Biomaterials**, v. 30, p. 2175-2179, 2009.

168. WU, C.; XIAO, Y. Evaluation of the In Vitro Bioactivity of Bioceramics. **Bone and Tissue Regeneration Insights**, v. 2, p. 25–29, 2009.

APÊNDICE A – CÁLCULO DA MASSA DE CADA REAGENTE PARA OBTENÇÃO DE VIDRO DO SISTEMA $3CaO.P_2O_5$-SiO_2-MgO

- Composição (% em peso): 52,75% $3CaO.P_2O_5$ – 30% SiO_2 – 17,25% MgO
- Reagentes: $Ca(H_2PO_4)_2H_2O$; $CaCO_3$; SiO_2; MgO

Elemento	Ca	H	P	O	Si	Mg	C
Peso atômico (u)	40,08	1,01	30,97	16,00	28,09	24,31	12,01

- Peso Molecular dos Reagentes:

$Ca(H_2PO_4)_2H_2O$..... 40,08 + (6 x 1,01) + (2 x 30,97) + (9 x 16,00) = **252,08 g/mol**

$CaCO_3$…….40,08 + 12,01 + (3 x 16,00) = **100,09 g/mol**

SiO_2…….28,09 + (2 x 16,00) = **60,09 g/mol**

MgO.....24,31 + 16,00 = **40,31 g/mol**

3 $CaO.P_2O_5$.....(3 x 40,08) + (3 x 16,00) + (2 x 30,97) + (5 x 16,00)= **310,18 g/mol**

- Quantidades dos componentes do vidro para uma composição de 100g:

52,75 % (peso) 3 $CaO.P_2O_5$ = **52,75 g**

30,0 % (peso) SiO_2 = **30 g**

17,25 % (peso) MgO = **17,25 g**

- Relações Estequiométricas:

1) Quantidade de $Ca(H_2PO_4)_2H_2O$:

310,18 g de [$3CaO.P_2O_5$] implicam em (2 x 30,97) g de P

52,75 g..... X g de P **X = 10,54 g**

252,08 g de [$Ca(H_2PO_4)_2.H_2O$] implicam em (2 x 30,97) g de P

Y g ..... 10,54 g de P

Y = 42,90 g de $Ca(H_2PO_4)_2.H_2O$

2) Quantidade de $3CaO.P_2O_5$:

252,08 g de $[Ca(H_2PO_4)_2.H_2O]$ implicam em (40,08 + 16,00) g de CaO

42,90 g de $[Ca(H_2PO_4)_2.H_2O]$ ..... Z g de CaO

Z = 9,53 g de CaO, oriundos do $Ca(H_2PO_4)_2.H_2O$

310,18g de $3CaO.P_2O_5$ implicam em (3 x 56,08) g de CaO

52,75g de $3CaO.P_2O_5$ ..... W g de CaO

W = 28,61 g de CaO necessários

3) Aporte de $CaCO_3$:

Aporte de CaO = $CaO_{\text{necessário}} - CaO_{\text{Reagentes}}$ = 28,61 – 9,53 = 19,08 g

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$

(40,08 + 12,01 + 3 x 16,00) g de $CaCO_3$ implicam em (40,08 + 16,00) g de CaO

M g de $CaCO_3$ ……..... 19,08 g de CaO

M = 34,05 g $CaCO_3$

- Quantidade total dos reagentes para uma composição de 100 g de pó para fusão do vidro:

$Ca(H_2PO_4)_2H_2O$..... **42,90 g**

$CaCO_3$……....**34,05 g**

SiO_2…….….. **30,00 g**

MgO.....**17,25 g**

APÊNDICE B – FOTOS ILUSTRATIVAS DOS EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A seguir são apresentadas imagens dos equipamentos utilizados durante as etapas de obtenção e caracterização dos materiais estudados na presente tese.

Figura B.1 – Moinho de atrito utilizado na etapa de mistura/homogeneização.

Figura B.2 – Forno tipo mufla EDG usado para recozimento dos vidros no LaMaV/UFSCar.

Figura B.3 – Forno Lindberg/Blue M. utilizado no processo de cristalização dos vidros.

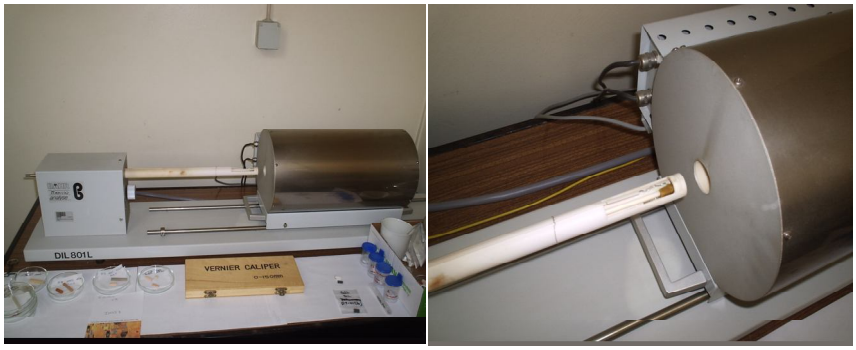


Figura B.4 – Dilatômetro BAHR Thermoanalyse GmbH 2000 Modelo DIL801L, pertencente a Universidade de Aveiro.

Figura B.5 – Forno de DSC Netzsch modelo STA-404, utilizado para medidas no LaMaV/UFSCar.

Figura B.6 – Difratômetro de raios X Shimadzu modelo XRD-6000.

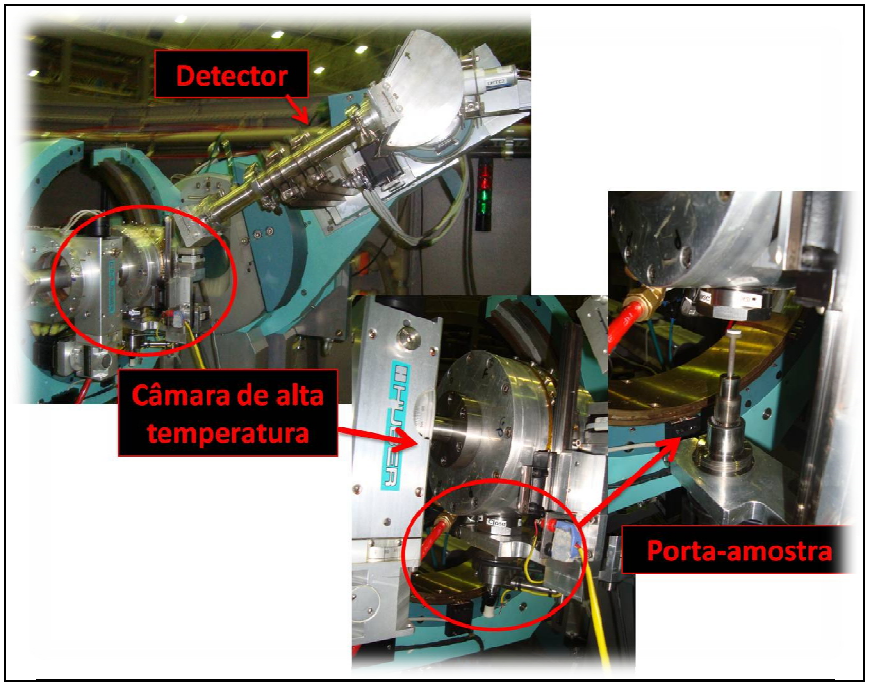


Figura B.7 – Difratômetro Habber com câmara de alta temperatura acoplada, linha de luz D10B – XPD no LNLS. Em detalhe, detector de raios X, câmara de alta temperatura onde é acondicionada a amostra, e porta-amostra para fixação na câmara de alta temperatura.

Figura B.8 – Politriz automática utilizada na preparação das amostras por ceramografia.

Figura B.9 – Metalizadora modelo BalTec MED 020.

Figura B.10 – Microscópio eletrônico de varredura LEO 1450VP.

Figura B.11 – Rugosímetro modelo Mitutoyo SJ-201.

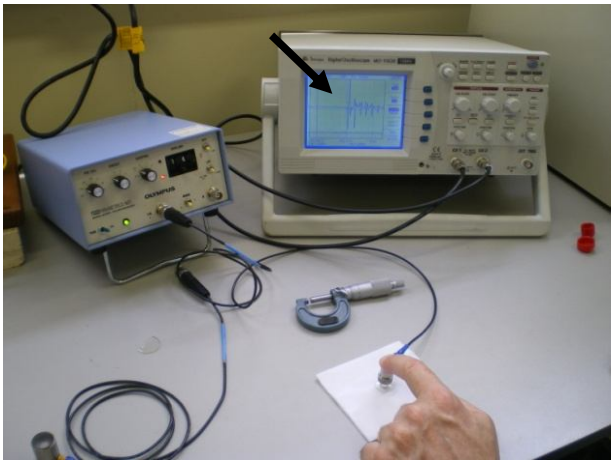


Figura B.12 – Aparato utilizado para medidas dos módulos elásticos através do método do pulso-eco, UNESP – Rio Claro. O transdutor maior é usado para pulsos transversais e o menor para pulsos longitudinais. Na tela do osciloscópio está congelado o sinal (ecos) obtido para amostra.

Figura B.13 – Incubadora úmida com atmosfera de CO_2 utilizada em testes de citotoxicidade realizados no IPEN. Em destaque, frascos contendo extratos do material analisado.

Figura B.14 – Leitor de ELISA para quantificação da densidade óptica da microplaca em teste de citotoxicidade, IPEN.

Figura B.15 – Banho-maria marca Nova Técnica modelo CT269 com amostras durante teste de bioatividade realizado no LaMaV/UFSCar.

Figura B.16 – Equipamento FTIR marca Perkin Elmer modelo Spectrum GX, LaMaV/UFSCar.

APÊNDICE C – CÁLCULO DA MASSA DE CADA REAGENTE PARA OBTENÇÃO DE VIDRO *BIOGLASS* 45S5

- Composição (% em peso): 45% SiO_2 – 24,5% Na_2O – 24,5% CaO – 6% P_2O_5
- Reagentes: Na_2HPO_4; $CaCO_3$; SiO_2; Na_2CO_3

Elemento	Ca	H	P	O	Si	Na	C
Peso atômico (u)	40,08	1,01	30,97	16,00	28,09	22,99	12,01

- Peso Molecular dos Reagentes:

Na_2HPO_4.....(2 x 22,99) + 1,01 + 30,97 + (4 x 16,00) = **141,96 g/mol**

$CaCO_3$……..….40,08 + 12,01 + (3 x 16,00) = **100,09 g/mol**

SiO_2…….….28,09 + (2 x 16,00) = **60,09 g/mol**

Na_2CO_3.....(2 x 22,99) + 12,01 + (3 x 16,00) = **105,99 g/mol**

P_2O_5.....(2 x 30,97) + (5 x 16,00) = **141,94 g/mol**

Na_2O.....(2 x 22,99) + 16,00 = **61,98 g/mol**

CaO.....40,08 + 16,00 = **56,08 g/mol**

- Quantidades dos componentes do vidro para uma composição de 100 g:

45,0 % (peso) SiO_2 = **45 g SiO_2**

24,5 % (peso) Na_2O = **24,5 g**

24,5% (peso) CaO = **24,5 g** = **0,437 mol CaO**

6,0% (peso) P_2O_5 = **6 g** = **0,042 mol P_2O_5**

- Relações Estequiométricas:

1) Quantidade de $CaCO_3$

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$

1 mol ..... 1 mol

0,437mol ← 0,437 mol

portanto, para 0,437 mol são necessários

m = 0,437 x 100,09 = **43,72 g $CaCO_3$**

2) Quantidade de Na_2HPO_4

$$2\,Na_2HPO_4 \rightarrow 2Na_2O + P_2O_5 + H_2O$$

2 mol ..... 1 mol

0,084 mol ← 0,042 mol

portanto, para 0,084 mol são necessários m = 0,084 x 141,94 = **12,0 g Na_2HPO_4**

3) Aporte de Na_2O:

A partir de Na_2HPO_4 há (m = 0,084 mol x 61,98 g/mol) 5,24 g de Na_2O

Aporte de Na_2O = $Na_2O_{\text{necessário}} - Na_2O_{\text{Reagentes}}$ = 24,5 – 5,24 = 19,26 g

$$Na_2CO_3 \rightarrow Na_2O + CO_2$$

1 mol ..... 1 mol

0,311 mol ← 0,311 mol

portanto, para 0,311 mol são necessários m = 0,311 x 105,99 = **32,96 g Na_2CO_3**

- Quantidade total dos reagentes para uma composição de 100 g de pó para fusão do vidro:

SiO_2…….….. **45,00 g**

$CaCO_3$…….....**43,72 g**

Na_2HPO_4..... **12,00 g**

Na_2CO_3.....**32,96 g**

APÊNDICE D – ANÁLISE QUÍMICA DO VIDRO

A porcentagem dos elementos Ca, Mg, P e Si presentes no vidro do sistema $3CaO.P_2O_5$-SiO_2-MgO foi determinada em espectrômetro de emissão óptica com plasma induzido, modelo VISTA, da marca Varian (AQ-157 rev. 010) pelo Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) da UFSCar/DEMa, na data de 15 de setembro de 2010, sendo a Drª Telma Blanco Matias responsável pela análise.

Os resultados de análise química obtidos estão expressos em porcentagem em massa de óxido na Tabela D.1.

Tabela D.1 – Resultado da análise química do vidro emitido pelo CCDM UFSCar/DEMa.

Constituinte	% (m/m)
CaO	26,19
MgO	20,03
P_2O_5	25,75
SiO_2	28,13

APÊNDICE E – ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA) E TERMOGRAVIMETRIA (TG) DO VIDRO

A termogravimetria (TG) e a análise térmica diferencial (DTA) foram realizadas no Instituto de Química da Unicamp – IQM, sob as condições de ar sintético como atmosfera, fluxo de 100 mL/min, rampa de aquecimento de 30 °C até 1150 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

A Figura E.1 apresenta os resultados da Análise Térmica Diferencial (DTA) e da Termogravimetria (TG).

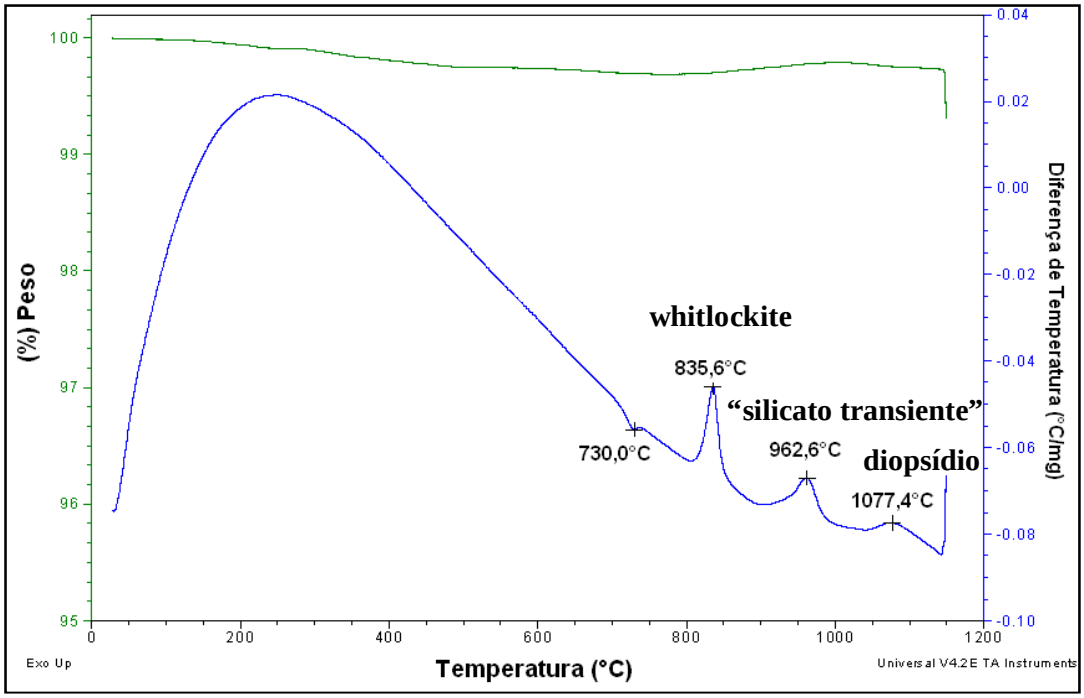


Figura E.1 – Análise térmica do vidro $3CaO.P_2O_5$-SiO_2-MgO, resultados de DTA e TG.

A primeira análise que pode ser feita a partir do gráfico apresentado é referente à perda de massa do material durante o experimento, a qual se dá de modo não significativo (menos que 1%).

Por conseguinte, a análise térmica diferencial do vidro não nucleado mostra T_g (temperatura de transição vítrea) próxima de 730 °C, resultado similar ao obtido previamente por dilatometria (Figura 4.3). Também podem ser observados três picos exotérmicos de temperatura a 835 ºC, 962 ºC e 1077 °C, resultado este que corrobora com

os resultados apresentados na Figura 4.4 e discutidos no item 4.2.2. Assim, o 1° pico de cristalização é referente à fase whitlockite e o 2° pico de cristalização é referente à fase não catalogada, denominada neste trabalho como “silicato transiente”. Já o 3° pico exotérmico encontrado na análise térmica sustentaria a tese de que há uma transformação de fase após 1100 °C do silicato metaestável na fase estável diopsídio.