

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**OBTENÇÃO DE BIOVITROCERÂMICAS POR CRISTALIZAÇÃO  
CONTROLADA DO VIDRO  $1\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$**

**Paulo Guanabara Júnior**

**SÃO CARLOS – SP  
2003**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**OBTENÇÃO DE BIOVITROCERÂMICAS POR CRISTALIZAÇÃO  
CONTROLADA DO VIDRO  $1\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$**

**Paulo Guanabara Júnior**

**Dissertação apresentada ao Programa  
de Pós-Graduação em Ciência e  
Engenharia de Materiais como  
requisito parcial à obtenção do título  
de MESTRE EM ENGENHARIA DE  
MATERIAIS.**

**Orientador: Prof. Dra. Ana Candida Martins Rodrigues .  
Agência Financiadora: CAPES.**

**SÃO CARLOS – SP  
2003**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

G913ob

Guanabara Júnior, Paulo.

Obtenção de biovitrocerâmicas por cristalização controlada do vitro  $1\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  / Paulo Guanabara Júnior. -- São Carlos : UFSCar, 2003.  
53 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2003.

1. Material cerâmico. 2. Vitrocerâmica. 3. Hidroxicarbonatoapatita. I. Título.

CDD: 620.14 (20<sup>a</sup>)

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Carmem que me apoiou nos momentos bons e ruins, ao Rafael e a Camila.

## VITAE

Pós-graduado em Administração Contábil e Financeira CEAG pela EAESP/FGV (1990), Especializado em Engenharia Segurança do Trabalho (Fundacentro) (1980), Engenheiro Mecânico Pleno pela FEI (1979).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO  
DE

PAULO GUANABARA JUNIOR

---

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO  
CARLOS, EM 16 DE SETEMBRO DE 2003.

BANCA EXAMINADORA:

---

Profa. Dra. Ana Candida Martins Rodrigues  
Orientadora  
PPG-CEM / UFSCar

---

Prof. Dr. Anselmo Ortega Boschi  
PPG-CEM / UFSCar

---

Dra. Cátia Fredericci  
CCDM / UFSCar

## AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Profa. Dra. Ana Cândida M. Rodrigues pela oportunidade e paciência durante a orientação deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Edgar D. Zanotto pelo apoio durante todo este período

Aos Profs. Dr. Vladimir Fokin e Dr. Miguel O. Prado, pela iniciação nas atividades de laboratório, e colaboração prestada no desenvolvimento dos trabalhos de cristalização, pelo companheirismo, apoio e amizade.

Ao Prof. Dr. Oscar Peitl Filho sem cuja ajuda a segunda etapa deste trabalho não teria sido possível.

Ao Christian pelo apoio, incentivo e amizade e ao Prof. Visitante Carlos Paucar pelo apoio e companheirismo.

Aos amigos do LAMAV dos quais tive apoio, companheirismo e amizade nos momentos mais críticos, inclusive aqueles alunos de iniciação científica. Não vou enumerá-los todos para não correr o risco de esquecer algum, mas eles sabem que sempre os terei em consideração.

À Profa. Dra. Dulcina M. P. F. de Souza por permitir o uso do laboratório para os ensaios de impedância.

Ao técnico do Laboratório de Materiais Vítreos Zé, pela ajuda e cooperação nos experimentos desenvolvidos.

Aos técnicos dos Laboratórios de Cerâmica: Walter, Zezinho, Lula, Binotto, pela ajuda e cooperação.

À minha família pelo apoio e compreensão durante todo este período, especialmente a Carmem companheira dos momentos bons e momentos ruins e que esteve sempre ao meu lado. Ao Rafael e a Camila pelos filhos que são.

À CAPES, pelo apoio financeiro que permitiu a realização deste trabalho.

## RESUMO

Vitrocerâmicas usadas como implantes do tipo classificado como bioativo, apresentam melhor resistência mecânica que os materiais vítreos ou cerâmicas, sem perda significativa da bioatividade. Como ainda não foi analisado a bioatividade de vitrocerâmicas com composição química  $1\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  (1N2C3S), tem-se essa caracterização como um dos principais aspectos deste trabalho. Este tipo de vidro não possui fosfato em sua composição, sendo conhecido da literatura seu comportamento bioativo na fase vítrea e na fase totalmente cristalizada.

Com o objetivo de utilizar tais vitrocerâmicas como implantes bioativos, foi analisada a bioatividade de tais materiais numa faixa de composição entre o vidro 1N2C3S e o cristal. As vitrocerâmicas com várias frações cristalizadas, obtidas por cristalização controlada, com tratamentos térmicos na faixa de  $570^\circ\text{C}$  a  $700^\circ\text{C}$  foram expostas em solução que simula o fluido do corpo humano (SBF-K9) por vários períodos de tempo.

O estágio de formação da camada de hidroxicarbonatoapatita (HCA) foi determinado utilizando-se Espectroscopia de Infravermelho por Transformadas de Fourier (FTIR). A fase cristalina bioativa 1N2C3S e os íons fósforo da solução SBF-K9 promoveram a formação de uma camada de HCA, bem desenvolvida na superfície das amostras em menos de 100 horas de exposição na solução.

BIOGLASS-CERAMICS FOR CONTROLLED CRYSTALLIZATION OF THE  
1Na<sub>2</sub>O.2CaO.3SiO<sub>2</sub> GLASS

ABSTRACT

Glass-ceramics used as implant in tissue attachment bioactive classification type, show better mechanical strength than related glasses or ceramics, but without significant bioactivity loss. It was not analysed the bioactivity of a glass-ceramic from glasses with chemical composition 1Na<sub>2</sub>O. 2CaO. 3SiO<sub>2</sub> (1N2C3S). This type of glass that does not possess phosphate in its composition, has its bioactive behavior known of literature in the glass phase and fully crystallized phase. With the objective to use such glass-ceramics as bioactive implant, the bioactivity was analysed in the range between glass 1N2C3S and the crystal. For this purpose sample of glass-ceramics were made with several crystallized fractions, by controlled crystallization, through thermal treatments in the range of 570°C to 700°C. These glass-ceramics were exposed to a solution that simulates the fluid of the body (SBF-K9) for several periods of time. The rate of hydroxycarbonateapatite (HCA) formation was determined using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The simultaneous mechanisms of performance were observed; a non-phosphat bioactive crystal phase 1N2C3S and the phosphorus ions in solid solution which are released from the structure promoting a HCA layer formation, already indicated in previous studies, of glass-ceramics compositions “in vitro” tests. All the glass-ceramics showed the formation of a well-developed HCA layer on its surface at less than 100 hours exposure time.

## PUBLICAÇÕES

- GUANABARA JR, P; NITSU G. T; RODRIGUES A. C. M; FOKIN, V; PRADO, M. O. Condutividade elétrica em vidros  $1\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  parcialmente cristalizados In: **Anais** 47 CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2003, João Pessoa/PB..... Sociedade Brasileira de Cerâmica, CD-ROM.
- GUANABARA JR, P.; RODRIGUES A. C. M.; PEITL O.; Bioactive glass-ceramics for controlled crystallization of the  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  glass **Anais** In: II Annual Meeting of the International Commission on Glass, 6th Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, - SIMPROVI, realized in Setembro 2003, Campos do Jordão /SP.
- GUANABARA JR., P., NIITSU G.T., FOKIN, V. , PRADO, M.O., RODRIGUES, A.C.M.; Condutividade elétrica em vidros  $1\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  parcialmente cristalizados. In: **Anais** II Congresso de Pós-Graduação da UFSCar realizado em 03 Setembro 2003, UFSCar/ São Carlos/SP.
- GUANABARA JR., P., RODRIGUES, A.C.M., PEITL, O. ; Bioactivity study of glass-ceramics with various crystalline fractions obtained by controlled crystallization, In: **Anais** II Simpósio SBPMat. simpósio B / Biomateriais realizado de 27 a 29 de Outubro de 2003, Rio de Janeiro/ RJ.
- GUANABARA JR., P.,; Bioactivity study of glass-ceramics with various crystalline fractions obtained by controlled crystallization, **accepted** to: Materials Science and Engineering C / Elsevier, in October 27, 2003.

## ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
BANCA EXAMINADORA .....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO .....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES .....	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS .....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xv
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES .....	xvii
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	3
2.1 Definição de Vidro.....	3
2.2 O vidro 1N2C3S.....	4
2.3 Nucleação e crescimento.....	10
2.4 Bioatividade .....	11
2.5 Vidros e vitrocerâmicas bioativos.....	12
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	19
3.1 Fusão do vidro.....	19
3.2 Preparação das amostras.....	20
3.3 Obtenção das vitrocerâmicas.....	20
3.4 Determinação da taxa de nucleação.....	22
3.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	23
3.6 Espectroscopia de energia dispersa (EDS).....	24
3.7 Impedância complexa (IC).....	24
3.8 Bioatividade.....	25
3.8.1 Preparação do SBF-K9.....	25
3.9 Caracterização da bioatividade.....	29
3.10 Ensaios.....	30

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
.....	33
4.1 Fração Cristalizada.....	
4.1.1 Caracterização.....	33
4.1.2 Obtenção Das Vitrocerâmicas.....	37
4.2 Bioatividade.....	43
5 CONCLUSÕES.....	45
6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	47
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	49

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 - Variação do volume específico com a temperatura onde: l(líquido), sl(líquido superesfriado), c(cristal), v(vidro), $T_g$ (temperatura de transição vítrea) e $T_f$ (temperatura de fusão) [9].....	3
Figura 2.2 - Diagrama de equilíbrio do sistema $Na_2O-CaO-SiO_2$ [3] .....	5
Figura 2.3 - Diagrama de equilíbrio de metasilicato de sódio e metasilicato de cálcio (NS-CS), determinado por Moir e Glasser[12].....	6
Figura 2.4 - Diagrama de bioatividade segundo Hench com 6% de $P_2O_5$ [1].....	6
Figura 2.5 - Micrografia ótica de vitro-cerâmicas da composição 1,07N2C3S parcialmente cristalizada apresentando buracos [2].....	8
Figura 2.6 - Mapeamento das condições favoráveis ao aparecimento dos buracos para a composição 1,07N2C3S [2].....	9
Figura 2.7 - Taxa de crescimento dos cristais 1N2C3S [6].....	9
Figura 2.8 - Bioatividade e evolução da interface material tecido para os diversos tipos de implantes: (A) Biovidro 45S5, (B e C) Ceravital, (D) Biovidro 56S4,3, (E) Vitrocerâmica A/W, (F) Hidroxiapatita em função do tempo de formação da interface. (a) taxa de ligação em função tempo, (b) porcentagem de (a)ligação em função do tempo.Observa-se em (a) a classificação por níveis de reação [16].....	14
Figura 2.9 - Tempos de formação de HCA em vitrocerâmicas em função das frações cristalizadas no volume ( $\alpha$ [3].....	17

Figura 3.1 -	Diagrama de Nyquist onde se observa, indicado pela seta, a resistência da amostra. No ponto mais alto do semicírculo encontra-se a frequência de relaxação ( $f_0$ ) característica do material na temperatura do ensaio. Sendo $Z'$ a parte real (eixo x) e $-Z''$ o inverso da parte imaginária (eixo y) [24].....	25
Figura 3.2 -	Reação interfacial para formação ligação tecido / material [26].....	28
Figura 3.3 -	Esquema da amostra imersa em solução SBF-K9, em condição estática em frasco de polipropileno, mantida em banho de água [34].....	29
Figura 4.1 -	Curva de DSC de aquecimento e resfriamento do vidro 1N2C3S, evidenciando $T_g$ e $T_{C\ max}$ . Onde no resfriamento $T_{pm}$ a temperatura de transição de fase de uma estrutura de “high temperature” para estrutura “low temperature form” de cristais [32].....	33
Figura 4.2 -	Medidas por EDS, de amostras tratadas a $T=690^\circ\text{C}$ (cristalização) mostram a composição de Na na matriz vítrea e na fase cristalina.....	34
Figura 4.3 -	Mostra as taxas de nucleação estacionária ( $I_{st}$ ) função da temperatura (T), ressaltando a posição de $T_g$ .....	35
Figura 4.4 -	Variação da condutividade elétrica $\log(\sigma)$ em função de $1000/T$ , a composição 1N2C3S totalmente cristalizada, mostrando concordância com os dados de Frichat [29].....	36
Figura 4.5 -	Medidas de $\sigma$ do vidro 1N2C3S com diferentes taxas de cristalização durante a transformação de fase, coincidindo com dados de Frichat [29] .....	36
Figura 4.6 -	Micrografias de amostras tratadas a $T_n = 590^\circ\text{C}/ T_C=690^\circ\text{C}$ para vários tempos de nucleação ( $t_n$ ), crescimento ( $t_c$ ), várias frações cristalizadas .....	37
Figura 4.7 -	Micrografias de amostras tratadas a $T_C = 690^\circ\text{C}$ , tempo de crescimento $t_c$ de 6 min (A), 7 min (B) e 8 min(C) e (D)..	38



Figura 4.8 - Dependência $n^{\circ}$ de cristais $N_V$ pelo tempo de nucleação $t_n$ à temperatura $T_n=600^{\circ}$ C, onde pontos são dados experimentais.....	39
Figura 4.9 - Fração cristalizada fixado $T_C= 690^{\circ}$ C, valores indicados nas retas, em função de tempos de nucleação ( $t_n$ ) fixados em 20, 40 e 60 min para tempo de crescimento ( $t_C$ ) de 7 e 8 min. ....	40
Figura 4.10 - Espectros de FTIR de amostras de vitrocerâmicas expostas em solução SBF: (a) 43 horas com até 30% de fração cristalizada, com pico de CaP(amorfo) não dependente das frações cristalizadas. (b) 67 horas com 40, 60% cristalização.....	41
Figura 4.11 - Espectros de FTIR de frações cristalizadas (vidro 1N2C3S) tempo de reação em solução SBF-K9 até 200 horas.a) 25%; b) 50%; c) 75% em 100 h .....	42
Figura 4.12 - Espectro de FTIR de vitrocerâmicas com 1,5 e 3,2% de cristalização tempo de exposição em SBF de 18 horas .....	43

## ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1 - Composição (% peso) e propriedades mecânicas de vidros bioativos .....	15
Tabela 2.2 - Composição (% peso) e propriedades mecânicas de vitrocerâmicas A / W e Ceravital .....	16
Tabela 3.1 - Análise química do vidro $1\text{Na}_2\text{O}-2\text{CaO}-3\text{SiO}_2$ .....	20
Tabela 3.2 - Tempo de ensaio para várias frações cristalizadas.....	30
Tabela 3.3 - Freqüências de infravermelho para os grupos funcionais de vidro bioativo obtidos da tabela [21,25].....	31
Tabela 4.1 - Frações cristalizadas, valores experimentais tratados a $T_n = 600^\circ\text{C}$ e $T_c = 690^\circ\text{C}$ , para tempo de crescimento ( $t_c$ ) de 7min e 8 min.....	39

## SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

A	: fator pré-exponencial
KJMA	: equação Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami
$a_0$	: distância na região da interface
t	: tempo
$\alpha$	: fração cristalizada
$t_{0,5bb}$	: tempo > 50% de ligação já realizada
Fe	: ferro
P	: fósforo
pH	: índice de acidez
wt%	: porcentagem em peso
E	: módulo de Young
B S	: resistência à dobra
SBF	: solução que simula o fluido do corpo, Simulated Body Fluid
<i>in vitro</i>	: em laboratório
DSC	: Calorimetria Diferencial de Varredura
FTIR	: Espectroscopia de Reflexão por Infravermelho usando Transformada de Fourier
<i>in vivo</i>	: em vivos
I	: raio incidente
R	: raio refletido
S	: reflectância especular
D	: reflectância difusão
$\text{cm}^{-1}$	: comprimento de onda
HCA	: hidroxicarbonato de apatita
Na	: sódio
Ca	: cálcio
Si	: silício
O	: oxigênio
1N2C3S	: vidro de composição $1\text{Na}_2\text{O}-2\text{CaO}-3\text{SiO}_2$
i.e.	; isto é

V : volume específico

xx

$\Delta V$	: variação de volume
$\Delta H$	: variação de entalpia
l	: líquido
sl	: líquido superesfriado
c	: cristal
v	: vidro
T	: temperatura
$T_f$	: temperatura de fusão
$T_g$	: temperatura de transição vítrea
$T_x$	: temperatura de cristalização
$T_C$	: temperatura de crescimento
$I_B$	: índice de bioatividade
r	: raio
$G_r$	: energia livre
$\Delta G_v$	: variação da energia/volume
$4\pi r^2 \sigma$	: energia de superfície
$Na_2O$	: óxido de sódio
$CaO$	: óxido de cálcio
$SiO_2$	: dióxido de silício
NS-CS	: sistema $Na_2O-SiO_2 - CaO-SiO_2$
2N1C3S	: composição $2 Na_2O-CaO-3SiO_2$
$\Delta G_D$	: barreira cinética
$W^*$	: barreira termodinâmica para nucleação
$\Delta G'$	: energia de crescimento (barreira)
$\Delta G$	: diferença de energia líquido / cristal
I	: taxa de nucleação
$\sigma$	: energia interface / área
$a_0$	: distância na região da interface
U	: velocidade de crescimento dos cristais ou taxa de crescimento
v	: frequência de saltos

$\text{pH}$	:	potencial hidrogeniônico
$\sigma$	:	condutividade elétrica
$N_V$	:	número de núcleos por unidade de volume
$D_{\text{max}}$	:	diâmetro máximo do cristal
$t_{\text{ind}}$	:	período de indução
$f_0$	:	freqüência de relaxação

## 1 INTRODUÇÃO

Os materiais bioativos mais utilizados como implantes são os biovidros e a hidroxiapatita sintética. Dentre os materiais biologicamente ativos, os biovidros, desenvolvidos na década de 70 por L. L. Hench, são os que apresentam o melhor e maior nível de bioatividade e módulo de elasticidade compatível com os ossos [1]. No Brasil, apenas a hidroxiapatita, na forma de pó, é produzida comercialmente. Outras formas de materiais bioativos somente estão disponíveis no mercado brasileiro devido à importação destes do Japão, Europa e Estados Unidos. De acordo com pesquisadores brasileiros, que atuam nessa área de pesquisa, é de extrema importância e urgência para o país o desenvolvimento tecnológico de biomateriais e a transferência de tecnologia para o setor produtivo.

Apesar de os vidros apresentarem alta bioatividade, possuem baixas propriedades mecânicas restringindo a sua aplicação clínica. Uma maneira utilizada para tentar resolver este problema é preparar vitrocerâmicas pelo processo de cristalização controlada de vidro [1]. Observa-se atualmente o desenvolvimento de vitrocerâmicas com maior resistência mecânica sem perda significativa da bioatividade [2]. Peitl et al [2] observaram que vidros e a fase totalmente cristalina da composição  $1\text{Na}_2\text{O}-2\text{CaO}-3\text{SiO}_2$  (1N2C3S) apresentam alto índice de bioatividade. No entanto, as propriedades bioativas da composição 1N2C3S são conhecidas para o material na forma vítrea e na forma totalmente cristalina, mas não existem estudos de seu comportamento bioativo em função de frações volumétricas cristalizadas (vitrocerâmicas). Visto já existirem na literatura trabalhos sobre a fase vítrea e a totalmente cristalizada da composição estequiométrica  $1\text{Na}_2\text{O}-2\text{CaO}-3\text{SiO}_2$  (1N2C3S) [4-9], os dados de cinética de nucleação podem ser aproveitados para aplicações biológicas, no controle de sua cristalização, para a fabricação de biovitrocerâmicas [2,3, 4-9].

Assim torna-se importante conhecer o processo de cristalização destes materiais para o desenvolvimento e otimização das propriedades destas vitrocerâmicas.

Resultados de testes *in vitro* e *in vivo* de implantes bioativos, revelaram que a única característica comum conhecida destes materiais é a formação de uma camada de hidroxicarbonatoapatita (HCA) na superfície do implante, que se desenvolve em 5 estágios de reação [3]. Camada essa importante por ser o elemento de ligação entre o tecido e o implante.

Os 5 estágios iniciais de reação, que ocorrem na superfície do material, não dependem da presença do tecido vivo, podendo ocorrer em contato com soluções que simulam os fluídos corpóreos, ou seja, soluções que apresentam concentrações de íons semelhantes aos encontrados nos fluídos do corpo humano [2,3].

É conhecida dentre os materiais já ensaiados, em cuja composição não existe fosfato, a ocorrência de comportamento similar àquele de materiais constituídos com fosfato, nos estágios iniciais de reação (I, II e III) para formação da camada de HCA [2].

Uma explicação para esse comportamento é que o material obtém o fosfato necessário para a formação da HCA do tecido biológico com o qual está em contato [3].

O desenvolvimento da camada de HCA na superfície do implante é que vai indicar o sucesso do uso do material como bioativo.

O vidro 1N2C3S, escolhido para o desenvolvimento desse trabalho, também obtém o fosfato do tecido com o qual está em contato [2,4-8].

O objetivo deste trabalho foi obter vitrocerâmicas, com diferentes frações volumétricas cristalizadas, para uso em implantes, a partir do vidro de composição estequiométrica  $1\text{Na}_2\text{O}-2\text{CaO}-3\text{SiO}_2$ , e comparar seu comportamento, em termos de bioatividade, com o de composições já estudadas no mesmo sistema [3].

## 2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

### 2.1 Definição de Vidros

Zarzycki [9] define vidros como materiais amorfos, i.e, sem estrutura cristalina, que apresentam o fenômeno da transição vítrea. O método clássico de obtenção de vidros consiste em misturar os óxidos que fazem parte da sua composição e elevá-los até a sua temperatura de fusão. Após um período suficiente para a homogeneização do fundido, deve-se resfriá-lo a uma taxa suficientemente rápida para que haja o aumento de sua viscosidade sem que ocorra a nucleação e crescimento dos cristais.

A título de ilustração, apresenta-se na Figura 2.1 a variação do volume específico ( $V$ ) de um líquido com a temperatura ( $T$ ) durante o processo de resfriamento. Em tal gráfico pode ser observado que o caminho de resfriamento do líquido será diferente para obtenção de um cristal ou para a obtenção de um vidro.

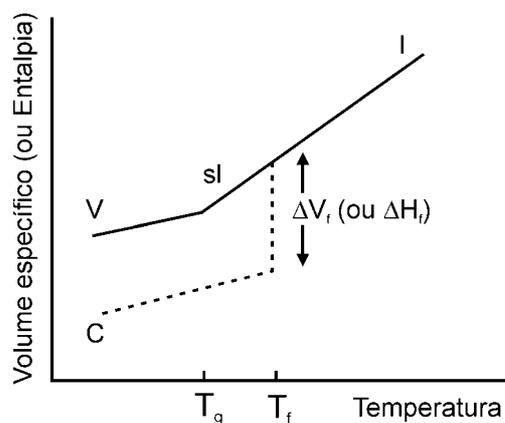


Figura 2.1 Variação do volume específico com a temperatura, onde: l(líquido), sl (líquido superesfriado), c (cristal), v (vidro),  $T_g$  (temperatura de transição vítrea) e  $T_f$  (temperatura de fusão)[9].

## 2.2 O Vidro 1N2C3S

Entre os materiais utilizados para implantes (dentre aqueles classificados como materiais bioativos), os vidros possuem alta bioatividade. No entanto, um vidro bioativo monofásico apresenta baixa resistência mecânica quando comparado com outros materiais bioativos, o que restringe sua aplicação clínica. Uma maneira utilizada para tentar resolver o problema da baixa resistência dos vidros foi preparar vitrocerâmicas pelo processo de cristalização controlada de vidro [2]. Observa-se atualmente o uso comercial e o desenvolvimento de vitrocerâmicas com maior resistência mecânica sem perda significativa da bioatividade [3]. A partir destes resultados, tornou-se importante conhecer o processo de cristalização de vitrocerâmicas para o desenvolvimento e otimização das propriedades destes materiais.

Como a composição estequiométrica  $1\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  apresenta elevado nível de bioatividade, nucleia homoganeamente, e os dados de sua cinética de nucleação são conhecidos [3-8,10,11], representa uma alternativa atraente para obtenção de vitrocerâmicas e o desenvolvimento de estudos de cristalização na classe dos materiais bioativos.

Na Figura 2.2, para situar a composição estudada no diagrama de equilíbrio, é apresentado o diagrama do sistema  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$  onde foram delimitadas as regiões com composições possíveis de nucleação homogênea.

Na Figura 2.3, é apresentado o diagrama binário de equilíbrio do sistema metasilicato de sódio – metasilicato de cálcio (NS-CS), determinado por Moir e Glasser [12]. Neste diagrama binário ( $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2 - \text{CaO}-\text{SiO}_2$ ), a região correspondente ao intervalo que apresenta as condições de nucleação homogênea e resulta em composições com elevado nível de bioatividade, é a região de solução sólida entre as composições 1N2C3S e 2N1C3S.

Dentro desta região, está representado pelo campo hachurado no diagrama da Figura 2.3, a área de estabilidade de fase da solução sólida da composição estequiométrica  $1\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ .

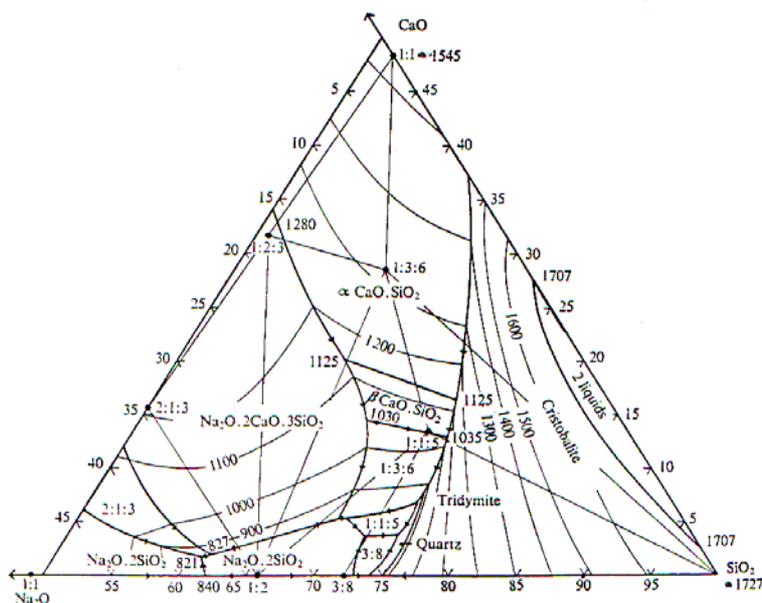


Figura 2.2 Diagrama de equilíbrio do sistema  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$  [3].

A partir do sistema  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$  foi proposto por Hench um diagrama ternário mostrando regiões segundo seus índices de bioatividade ( $I_B$ ).

Tal diagrama ternário é apresentado na Figura 2.4, onde podem ser vistos os índices de bioatividade ( $I_B$ ). As regiões delimitadas pelo contorno indicado por A, são aquelas onde estão as composições de vidros “bioativos”.

O vidro  $1\text{N}2\text{C}3\text{S}$  encontra-se na região da área de contorno A, entre as regiões de índices de bioatividade  $I_B = 5$  e  $I_B = 8$ , indicado pela seta na Figura 2.4.

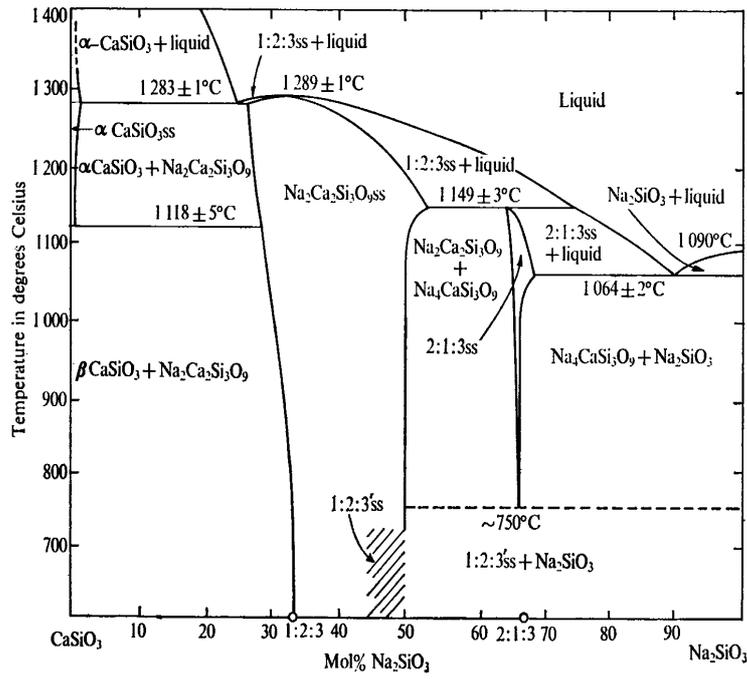


Figura 2.3 Diagrama de equilíbrio de metasilicato de sódio e metasilicato de Cálcio (NS-CS), determinado por Moir e Glasser [12].

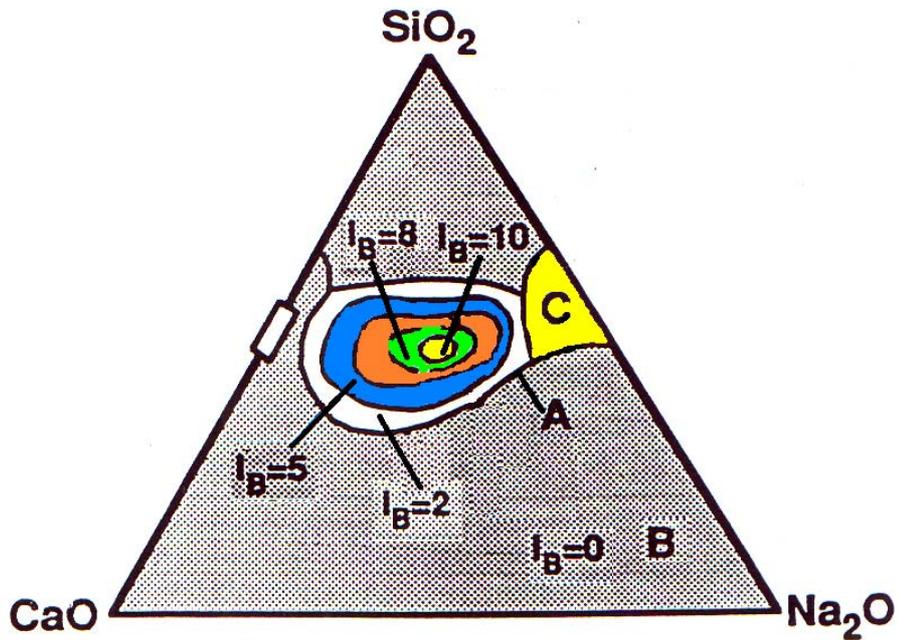


Figura 2.4 Diagrama de bioatividade segundo Hench, com 6% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [1].

Na região C desta Figura, estão as composições de vidros “reabsorvíveis” e na região acima de A e C estão as composições da classe dos vidros “bioinertes”. Na região indicada pela letra B na Figura 2.4 não há a formação de vidro.

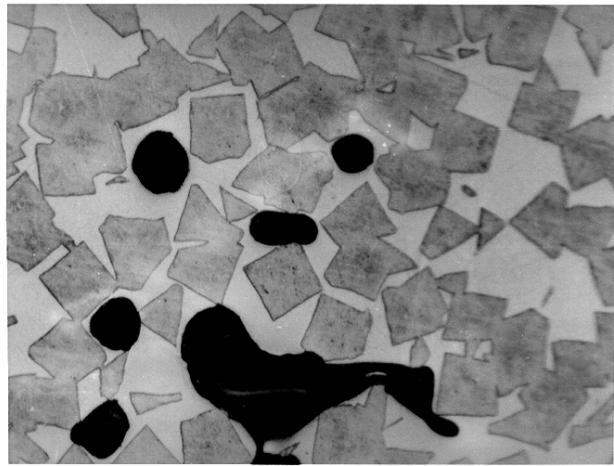
Pode ser observado na Figura 2.4 que existe uma porcentagem de fósforo na composição. A princípio o fósforo era considerado fundamental na obtenção da bioatividade no vidro [3]. Posteriormente foi demonstrado sua função auxiliar na composição bioativa para a formação de cálcio na superfície do implante; assim como a porcentagem em mol de sílica que a princípio se imaginava estar limitada a 60%. Porém, mais tarde foi demonstrado por Li [13], vidros bioativos obtidos pelo processo de sol-gel, com porcentagem em mol de sílica de mais de 85% [27].

Peitl [1] observou “buracos” em amostras do sistema 1N2C3S com elevadas porcentagens de cristalização, como apresentado na Figura 2.5. A presença desses vazios pode ter efeitos catastróficos nas propriedades mecânicas inviabilizando a utilização desses biovidros em implantes. Dessa forma, Peitl [1] determinou as condições favoráveis de tamanho de cristais e fração cristalizada para o surgimento dos buracos, como apresentado na Figura 2.6.

Gonzalez-Oliver [6] estudou a cristalização do sistema 1N2C3S e determinou a taxa de crescimento de cristais que variou praticamente de 0 a 2  $\mu\text{m}/\text{min}$  dependendo da temperatura como apresentado na Figura 2.7.



[A] - Buracos - Luz transmitida



[B] - Buracos - luz refletida

Figura 2.5 Micrografia ótica de vitro-cerâmicas da composição  $1,07N2C3S$  parcialmente cristalizada apresentando buracos [2].

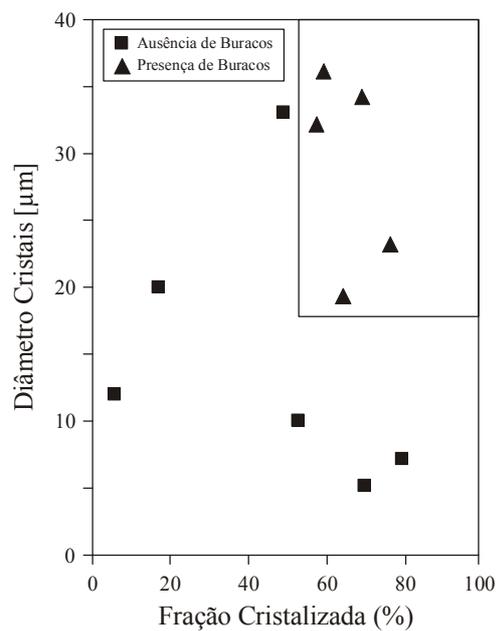


Figura 2.6 Mapeamento das condições favoráveis ao aparecimento dos buracos para a composição 1,07N2C3S [2].

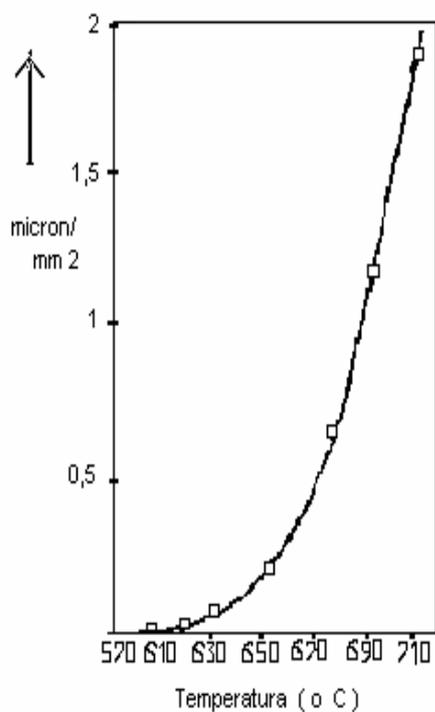


Figura 2.7 Taxa de crescimento dos cristais 1N2C3S [6].

### 2.3 Nucleação e Crescimento

Pela teoria clássica de nucleação, um vidro quando submetido a tratamento térmico entre a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e a temperatura de máxima cristalização ( $T_C$ ), tende ao estado de mais baixa energia, o cristal [4].

A nucleação tem início numa matriz vítrea a partir de embriões com maior probabilidade de crescer, acima de um tamanho crítico, passando a núcleo estável [14].

Para um embrião esférico de raio  $r$ , a variação da energia livre ( $G_r$ ), é dada pela expressão 2.1:

$$\Delta G = -\left(\frac{4}{3}\right)\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \sigma \quad (2.1)$$

onde:  $\Delta G_V$ =variação energia/volume,  $\sigma$  = energia interface/área, e  $4\pi r^2 \sigma$  (energia superfície).

A taxa de nucleação [ $I$ ] em sistemas condensados representa o número de núcleos por unidade de volume e por unidade de tempo

$$I = \frac{dN}{dt}$$

dado pela Equação 2.2 [14]:

$$I = A \exp\left\{-\frac{(G_D + W^*)}{KT}\right\} \quad (2.2)$$

onde:  $W^*$ =barreira termodinâmica para nucleação,  $\Delta G_D$ =barreira cinética e  $A$ =fator pré-exponencial e  $k$  = constante de Boltzmann.

A velocidade de crescimento dos cristais, ou taxa de crescimento [U] ,  
 $U = \frac{dr}{dt}$  é dada pela Equação 2.3 [14]:

$$U = a_0 v \exp\left(\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \left\{1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)\right\} \quad (2.3)$$

onde:  $a_0$  =distância na região da interface,  $\Delta G^*$ =energia de crescimento (barreira),  $v$  =freqüência de saltos, e  $\Delta G$  =diferença energia líquido / cristal.

A equação (2.2) de [I] , depende da barreira cinética  $\Delta G_D$  e a cristal.equação (2.3) de [U] depende da barreira cinética  $\Delta G^*$ .

Da teoria geral de cinética de transformação de fase, para nucleação homogênea e núcleos esféricos, a equação de Avrami (ou equação Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami - KJMA) [3,15], é expressa por:

$$\alpha(t, T) = 1 - \exp\left[\left(\frac{-4\pi}{3}\right) I U^3 t_n t^3\right] \quad (2.4)$$

onde:  $N = I \cdot t_n$  ( número de núcleos/ unidade de volume)

Nesta equação a fração cristalizada ( $\alpha$ ) a uma temperatura constante (T) em função do tempo (t), considera a ocorrência simultânea de nucleação (I) e crescimento (U).

## 2.4 Bioatividade

O índice de bioatividade é definido como o tempo necessário para que 50% da superfície do implante apresente ligação com as células do tecido em experimentos “in vivo” [2], este índice é dado por:

$$I_B = \frac{100}{t_{0.5bb}} \quad (2.5)$$

onde:  $t_{0.5bb}$  é o tempo em dias para que ocorra a ligação de 50% da superfície do implante com o tecido.

Os biomateriais podem ser classificados de acordo com o seu índice de bioatividade em duas classes: A e B [2]:

Classe A – materiais osteoprodutivos (resposta intracelular / extracelular na interface),

Classe B – materiais osteocondutivos (somente uma resposta extracelular na interface).

Assim os biomateriais podem apresentar osteoprodução (Classe A) e/ou osteocondução (Classe B).

A osteoprodução é um processo onde a superfície bioativa é “colonizada” por células osteogênicas, ou seja, este material estimula a produção de tecido ósseo na interface do implante e o tecido.

A osteocondução é um processo onde o material apresenta compatibilidade biológica que permite a migração do tecido ósseo sobre a interface do material.

Os biomateriais da classe A apresentam os maiores níveis de bioatividade, com a ocorrência simultânea de osteocondução e osteoprodução.

Os biomateriais da classe B apresentam somente osteocondução [2].

## **2.5 Vidros e Vitrocerâmicas Bioativos**

Os materiais bioativos são aqueles que desenvolvem uma camada de hidroxicarbonatoapatita (HCA) na sua superfície, quando em contato com o tecido vivo, formando uma ligação química extremamente forte entre o implante e o tecido.

Esta camada imita o tipo de interface formado nos processos naturais, quando ocorre a reconstituição dos tecidos. Sendo química e estruturalmente equivalente à fase mineral do osso [16, 17].

A formação da camada de hidroxiapatita (HCA) na superfície dos materiais bioativos é resultado de reações químicas que envolvem a lixiviação, dissolução e precipitação na superfície do material. Estas reações podem ser divididas em 5 estágios.

**estágio I** : lixiviação dos cátions  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  e sua substituição na estrutura do vidro por cátions  $\text{H}^+$  ou  $\text{H}_3\text{O}^+$  do fluido.

**estágio II** : aumento do pH local provocando a ruptura das ligações Si-O-Si e o silício é liberado na solução na forma de  $\text{Si}(\text{OH})_4$ .

**estágio III**: se o pH local for menor que 9,5 ocorre condensação do  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , a sílica se repolimeriza na superfície do vidro, formando uma camada de sílica-gel.

**estágio IV**: a estrutura aberta da sílica-gel permite que a troca iônica entre o vidro e a solução continue ocorrendo. Íons cálcio e fósforo se difundem a partir do vidro pela camada de sílica-gel e somando-se aos íons cálcio e fosfato da solução, formam sobre a superfície do vidro uma camada de fosfato de cálcio amorfa.

**estágio V**: após o aumento de espessura das camadas de sílica-gel e fosfato de cálcio amorfas, esta última passa a incorporar íons hidroxila, carbonato e flúor iniciando sua cristalização em apatita [2, 16, 17].

Dependendo da bioatividade, todas estas reações ocorrem em poucos minutos após o material bioativo entrar em contato com o fluido.

A velocidade de ligação do material com o tecido através da formação de uma camada de HCA será função da composição e estrutura do biomaterial utilizado: vidro, vitrocerâmica ou HCA sintética, distribuição e número de fases cristalinas; saúde e idade do tecido; pH da solução; razão área superficial do material / volume da solução e ajuste mecânico com o tecido.

O espectro bioativo de vários implantes biocerâmicos é mostrado na Figura 2.8.

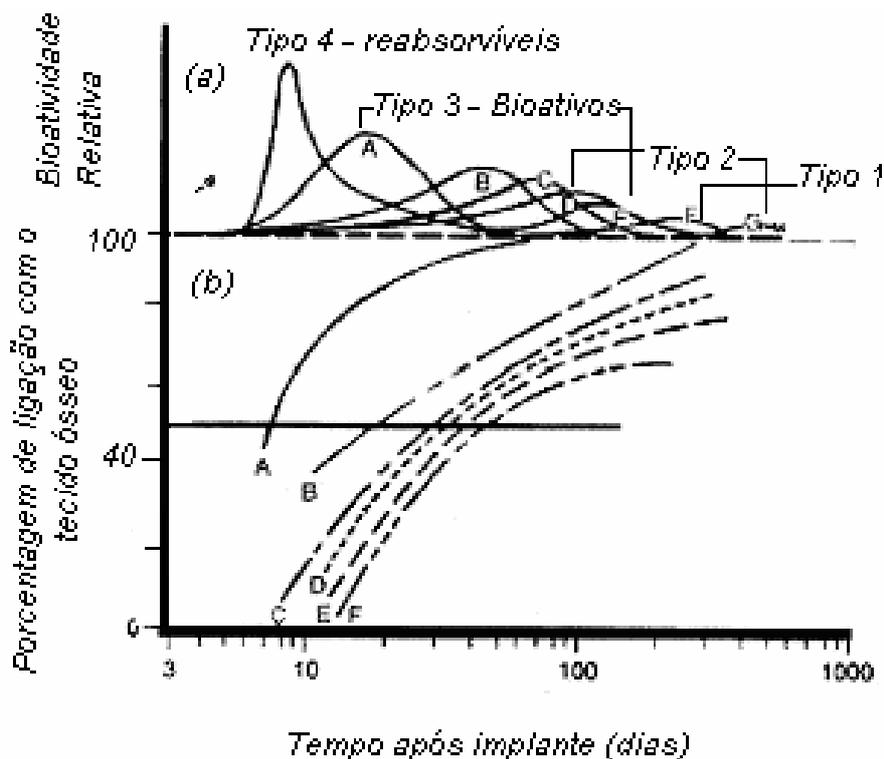


Figura 2.8 Bioatividade e evolução da interface material tecido para os diversos tipos de implantes: (A) Biovidro 45S5, (B e C) Ceravital, (D) Biovidro 56S4,3, (E) Vitrocerâmica AW, (F) Hidroxiapatita em função do tempo de formação da interface. (a) taxa de ligação em função do tempo, (b) porcentagem de (a) ligação em função do tempo. Observa-se em (a) a classificação por níveis de reação [16].

A grande vantagem dos vidros bioativos em relação aos outros biomateriais é a sua rápida taxa de reação e ligação química extremamente forte estabelecida com os tecidos, sendo que a camada formada entre o material e o tecido é química e estruturalmente equivalente a fase mineral dos tecidos ósseos. Por outro lado, as desvantagens dos vidros bioativos são: a baixa resistência mecânica e a tenacidade à fratura, conforme Tabela 1.

Uma maneira utilizada para tentar resolver este problema é pelo processo de cristalização de vidro [2], já que preparar vitrocerâmicas vitrocerâmicas possuem maior resistência mecânica que o vidro.

Embora a cristalização melhore as propriedades mecânicas é necessário o estudo da bioatividade, pois ela pode ser prejudicada com o aumento da porcentagem da fase cristalina.

A título de ilustração são apresentados composições e propriedades mecânicas de vidros bioativos (Tabela 2.1) de vitrocerâmicas bioativas (Tabela 2.2).

Tabela 2.1 Composição (% peso) e propriedades mecânicas de vidros bioativos

Componente	45S5 Bioglass	45S5.4F Bioglass	45B15S5 Bioglass	52S4.6 Bioglass	55S4.3 Bioglass
SiO <sub>2</sub>	45	45	30	52	55
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6	6	6	6	6
CaO	24,5	14,7	24,5	21	
19,5					
Na <sub>2</sub> O	24,5	24,5	24,5	21	
19,5					
CaF <sub>2</sub>		9,8			
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			15		
Classe	A	A	A	A	B
BS (MPa)	40 - 60				
E (GPa)	30 - 50				

BS – resistência à flexão, E – módulo de Young

Tabela 2.2 Composição (% Peso) e propriedades mecânicas vitrocerâmicas A / W e Ceravital [2].

Componente	A/W Glass-ceramic	KG Cera Ceravital	Mina 13 Ceravital	KG <sub>y</sub> 213 Ceravital	M8/1 Ceravital
SiO <sub>2</sub>	34,2	46,2	46	38	
50					
Ca(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		25,5	16	13,5	7,1
CaO	44,9	20	33	31	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	16,3				
Na <sub>2</sub> O		4,8		4	5
MgO	04,6	2,9	5		
CaF <sub>2</sub>	0,5				
K <sub>2</sub> O		0,4			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				7	1,5
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				5,5	
TiO <sub>2</sub>				1	
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					4
Al(PO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>					2,4
SrO					20
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					6
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					4
BS (MPa)	215				
E (GPa)	35			70 – 88	
Referência	12	13	13	13	
13					

BS – resistência à flexão, E – módulo de Young.

Estudos realizados por Peitl [2] para as composições mostradas na Figura 2.9 mostram que não foram medidos o grau de bioatividade de amostras vitrocerâmicas do sistema 1N2C3S, a não ser para o vidro e para a amostras e sistema totalmente cristalizadas.

Assim os estudos das vitrocerâmicas obtidas da composição 1N2C3S, deste trabalho, se tornaram necessários, preenchendo assim a lacuna de

informações existente sobre o comportamento bioativo do material entre seu estado vítreo e aquele totalmente cristalizado.

Na Figura 2.9 está representado o tempo de formação de HCA (estágio V) em função da fração cristalizada para a composição 1,07N2C3S comparativamente com outras composições de vitrocerâmicas.

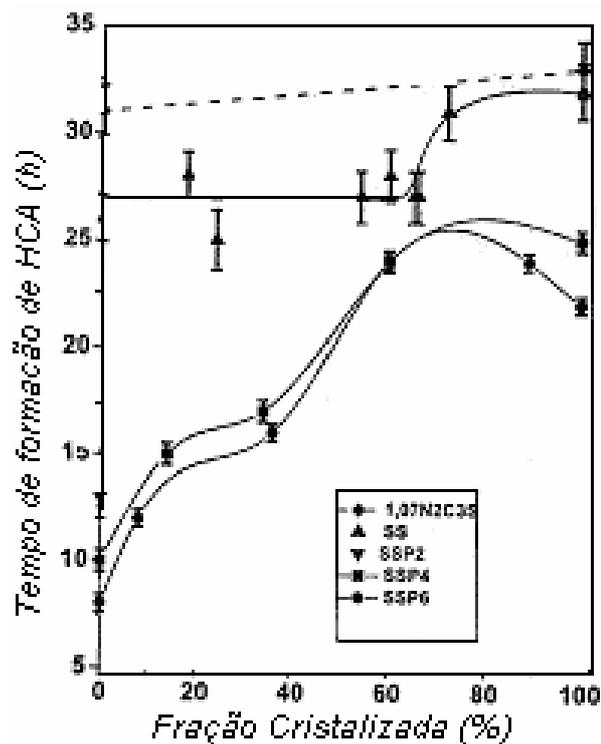


Figura 2.9 Tempos de formação de HCA em vitrocerâmicas em função das frações cristalizadas no volume ( $\alpha$ ) [2].

Devido ao grande número de variáveis envolvidas, custo e complexidades operacionais, fica difícil analisar a bioatividade de materiais através de testes *in vivo*.

Estudos comparativos de comportamento em ambos os processos de análise de bioatividade tanto *in vitro* como *in vivo*, mostraram semelhanças cinéticas na formação da camada de HCA.

A análise da bioatividade realizada através de testes *in vitro* apresenta vantagens em relação aos testes *in vivo*.

Apesar de limitações na simulação, os testes *in vitro* são uma boa alternativa na identificação das reações superficiais, para a classificação da bioatividade [18].

As vantagens do teste *in vitro* são: baixo custo, facilidade de controle, utilização de equipamentos mais simples, pronta identificação da bioatividade.

Para os testes *in vitro* foram desenvolvidas várias soluções fisiológicas SBF (Simulated Body Fluid) para simular o fluido do corpo humano [3, 17].

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram realizados estudos em amostras com diferentes frações cristalizadas do sistema  $1\text{N}2\text{C}3\text{S}$ , com composição, em mol, de  $0,17\text{Na}_2\text{O}$ ,  $0,33\text{CaO}$  e  $0,50\text{SiO}_2$ . A preparação do vidro e vitrocerâmicas, assim com as técnicas experimentais utilizadas para o desenvolvimento desse trabalho, são descritos a seguir.

#### 3. 1 Fusão do Vidro

O vidro básico foi sintetizado a partir de carbonatos de sódio e cálcio de grau analítico da Mallinckrodt, e dióxido de silício (quartzo moído de alta pureza,  $\text{Fe} < 20\text{ppm}$ , da Fazenda Santa Rosa).

Para retirar a umidade dos carbonatos e óxido, os reagentes foram acondicionados em embalagem de Al, e secos em estufa a uma temperatura de  $330^\circ\text{C}$  durante 6 horas.

Após pesagem, os reagentes foram acondicionados em embalagem de polietileno, e misturados (em misturador mecânico) por 6 horas.

A fusão dos reagentes, assim premisturados, foi realizada em forno elétrico CM *Rapid Temp Furnace* por 2 horas a  $1450^\circ\text{C}$  em cadinho de platina. O vidro, após a fusão, foi mantido no forno elétrico a uma temperatura de  $1550^\circ\text{C}$ , durante um período de 3 h., para refino e eliminação de bolhas.

Depois de vertido, em molde cilíndrico de grafite, as amostras obtidas foram mantidas em forno EDG (mod. FI-2) a uma temperatura de  $540^\circ\text{C}$ , durante um período de 4 horas para recozimento. A composição do vidro, determinada por espectroscopia de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES), é apresentada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Análise química do vidro 1N2C3S.

ÓXIDOS	% PESO	
	ESPERADO	OBTIDO
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	17,49	17,45
<b>CaO</b>	31,65	31,44
<b>SiO<sub>2</sub></b>	50,86	51,11

### 3.2 Preparação das amostras

As amostras dos vidros processados e caracterizados foram obtidas a partir de moldes cilíndricos de grafite, cortadas em ~ 4 mm de espessura. Tais amostras foram utilizadas tanto para os ensaios de cristalização como de bioatividade, de forma a garantir uniformidade de origem.

Para os ensaios de bioatividade as amostras foram preparadas com duas superfícies paralelas e área > 10 mm<sup>2</sup>, lixadas com lixa de água 400 e imersas em acetona por ~ 10 segundos para inibir possíveis fontes orgânicas (biológicas) externas ao processo. Pequenos entalhes foram feitos em posições opostas nas laterais das amostras para guiar um fio fino de polipropileno, permitindo mantê-las suspensas dentro de um frasco de polipropileno, imersas em solução SBF, e aquecidas em banho de água.

### 3.3 Obtenção das Vitrocerâmicas

Foi projetada a obtenção de vitrocerâmicas com diferentes frações cristalizadas, mantendo o tamanho dos cristais constantes a fim de eliminar essa variável na análise dos resultados.

Para tal, foram realizados tratamentos térmicos duplos, em dois estágios, fixados as temperaturas de nucleação ( $T_n$ ) e crescimento ( $T_c$ ). A temperatura de nucleação foi fixada em 600°C, onde ocorre a máxima taxa de

nucleação, como apresentado na Figura 4.3. O tratamento de crescimento foi fixado em 690°C, determinado por Gonzalez-Olivier (pág. 9). O tempo de crescimento de cristais foi fixado em 8 minutos para a obtenção de cristais com tamanho da ordem de 12  $\mu\text{m}$ , visto que Peitl [1] observou o tamanho de cristal crítico para o surgimento de vazios foi de aproximadamente 20  $\mu\text{m}$  e fração cristalizada em 50% , como discutido no capítulo de revisão bibliográfica.

Para garantir a obtenção de diferentes frações cristalizadas ( $\alpha$ ), porém, com tamanho de cristal constante, variou-se o tempo de nucleação ( $t_n$ ), mas manteve-se o tempo de crescimento ( $t_c$ ) constante.

Foi utilizada a Equação 3.2, repetida aqui para maior clareza.

$$\alpha(t, T) = 1 - \exp\left[\left(\frac{-4\pi}{3}\right) N_V U^3 t^3\right] \quad (3.1)$$

onde  $N_V = I t_n$  ( número cristais / volume)

Desta, chegou-se a equação geral de Avrami para tratamento térmico duplo (equação 2.4), indicada na forma logarítmica pela Equação 3.3.

$$\ln(1 - \alpha) = -\frac{4\pi}{3} I t_n U^3 t^3 \quad (3.2)$$

Fixou-se os tratamentos térmicos de crescimento com  $T_c$  e  $t_c$  constantes, e alterou-se os tratamentos de nucleação, para permitir a produção de microestruturas com tamanho de grão constante e fração cristalizada variável.

A partir de tempos nucleação ( $t_n$ ) estimados, obteve-se ( $\alpha$ ) experimentais por tratamento térmico duplo.

Estudos de cristalização realizados no vidro 1N2C3S [21], permitiram determinar  $N_V / t$ , onde  $N_V$  é o número de cristais esféricos por volume presentes num tempo  $t$ .

Assim para o tratamento térmico duplo, além destes estudos, foram considerados os valores de  $T_n$ , obtidos por meio de um gráfico da taxa de nucleação em função da temperatura de crescimento  $T_n$ , cujos dados estão indicados na Figura 3.6.

O processo de cristalização, por tratamento térmico duplo, foi realizado numa primeira etapa de nucleação e numa segunda etapa de crescimento dos cristais.

### 3.4 Determinação da Taxa de Nucleação

A taxa de nucleação ( $I$ ), foi obtida através de cálculos estereológicos em microscopia ótica de reflexão, de micrografias de seções de amostras polidas e tratadas (reveladas) usando o método de *DeHoff e Rines* para partículas esféricas [23]. Nas micrografias do vidro 1N2C3S tratado termicamente observaram-se cristais quase esféricos de  $N_1C_2S_3$ . Utilizou-se o seguinte procedimento, para cálculo de  $N_v$ :

- contagem dos cristais com aumento específico para cada tipo de tratamento térmico (de modo a obter uma imagem mais nítida em uma área específica para cada tipo de aumento).
- contagens aleatórias (10 a 15) em várias regiões da amostra.
- cálculo do número de núcleos por unidade de área [ $N_s$ ] através da média dessas contagens.

$$N_s = n^\circ \text{ núcleos} / S \quad [ \text{mm}^{-2} ] \quad (3.3)$$

onde: S—área objetiva.

Calculou-se o diâmetro do maior cristal, lembrando que este vidro silicato possui cristais de formato esférico, varrendo toda a área da amostra.

Com o valor de  $D_{\max}$ , obteve-se o número de núcleos por unidade de volume, através da equação:

$$N_v = ( N_s / D_{\max} ).1000 \quad [ \text{mm}^{-3} ] \quad (3.4)$$

Através de um gráfico de  $N_V$  em função do tempo de tratamento térmico ( $t$ ), obteve-se uma reta cuja inclinação fornece a taxa de nucleação [1]. O período de indução ( $t_{ind}$ ) foi determinado neste gráfico  $N_V$  por  $t$ , da extrapolação da parte linear com o eixo dos tempos (ponto de interseção).

### 3.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Técnicas termoquímicas são utilizadas para se determinar as mudanças termodinâmicas num material e as reações entre o material e um banho ou entre o material e uma atmosfera.

Quando se quer determinar a mudança de entalpia a técnica é chamada Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). Onde a amostra em pó ou monolítica é colocada num porta-amostra com parâmetros controlados.

Os parâmetros importantes a serem controlados nesta técnica incluem as taxas de aquecimento e resfriamento, a condutividade térmica do porta-amostra, do pó de amostra ou da amostra monolítica, e do porta-referência, e a composição e fluxo de atmosfera.

Uma célula de DSC é composta de um porta-amostras e um porta-referência de Chromel, apoiados num disco termoelétrico de Constatam, ligados a termopares de Chromel-Alumel em uma câmara, com fluxo de gás de limpeza, situada dentro de um bloco de aquecimento.

Foram realizados ensaios de DSC tanto de aquecimento como de resfriamento, em equipamento NETZSCH DSC 404 em amostra monolítica com ~ 35 mg, com velocidade de aquecimento de 10°C/min, para determinar a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e temperatura de cristalização ( $T_x$ ) do vidro 1N2C3S sintetizado para este trabalho. Também determinou-se a temperatura de transição de fase  $T_{pm}$  durante o resfriamento indicativo da transição de uma estrutura característica de “alta temperatura” para uma estrutura de baixa temperatura [32].

### 3.6 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) é utilizada normalmente em equipamento acoplado a um microscópio eletrônico de varredura (MEV) utilizando assim a mesma fonte de elétrons para emissão dos raios-X e focalizando apenas as áreas de interesse.

Esta técnica permite obter uma análise química qualitativa em escala micrométrica, de grande ajuda na interpretação de microestruturas.

Esta técnica normalmente é utilizada para análise de microestrutura de fraturas, e de amostras com superfícies polidas ou atacadas quimicamente, sendo as análises qualitativas e semiquantitativas com resolução de 2  $\mu\text{m}$  [19].

### 3.7 Impedância Complexa (IC)

Na condutividade elétrica é importante medir a condutância e capacitância como função da frequência e temperatura.

Assim a análise da condutividade elétrica por impedância complexa é utilizada para se obter a condutividade no volume. Em altas frequências e temperaturas relativamente baixas as medidas obtidas podem mostrar rapidamente aumentos de condutância com a frequência, o que representa uma relaxação da condutividade.

A técnica de Espectroscopia de Impedância utiliza corrente alternada, e normalmente são utilizados diagramas de Bode ou então diagramas de Nyquist.

Num diagrama de Nyquist está representado um circuito equivalente em paralelo, correspondente a impedância total  $Z(\omega)$ , cuja parte real está no eixo dos X e o oposto da parte imaginária no eixo Y, Figura 3.1, onde a condutividade elétrica está relacionada pela equação

$$\sigma = \frac{1}{R} * \frac{l}{A} \quad (3.3)$$

Para temperaturas abaixo de  $T_g$ , a variação da condutividade elétrica do vidro obedece uma lei do tipo Arrhenius:  $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a / kT)$ .

Obtendo-se assim gráficos da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura.

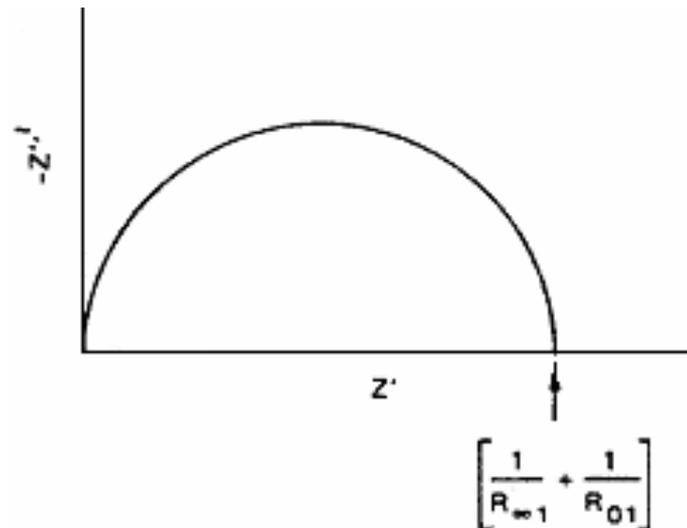


Figura 3.1 Diagrama de Nyquist onde se observa, indicado pela seta, a resistência da amostra. No ponto mais alto do semicírculo encontra-se a frequência de relaxação ( $f_0$ ) característica do material na temperatura do ensaio. Sendo  $Z'$  a parte real (eixo x) e  $-Z''$  o inverso da parte imaginária (eixo y)[24].

### 3.8 Bioatividade

#### 3.8.1 Preparação do SBF-K9

O material considerado bioativo tem a resposta biológica específica função do material e da solução (SBF utilizada nos testes *in vitro*) [2], que resulta na formação, via HCA, de ligação na interface material / tecido.

A cristalização decresce a cinética, mas não inibe o desenvolvimento de hidroxiapatita (HCA) [2].

Dentre as várias soluções SBF (Simulated Body Fluid) desenvolvidas por Kokubo [25, 26], a solução utilizada foi a que mais se aproximou do plasma sanguíneo a SBF-K9 [16], e foi preparada conforme a metodologia a seguir [2]:

### **Metodologia**

- 1- lavar frascos e utensílios em: a) solução 1N-HCl, b) detergente neutro, c) água deionizada e secar em estufa.**
- 2- colocar 500 ml de água destilada e deionizada em béquer de 1 l e cobrir com vidro de relógio.**
- 3- agitar a água do béquer com agitador magnético e adicionar os reagentes na água, um a um e na mesma ordem dada pela Tabela A [3]. Somente adicionar o próximo reagente quando o anterior estiver completamente dissolvido.**
- 4- ajustar a temperatura da solução contida no béquer a 36,5°C, em banho aquecido. Ajustar o pH da solução para 7,25 adicionando uma solução de 1N-HCl. Retirar o eletrodo do pH, adicionar na solução a água empregada na lavagem do eletrodo.**
- 5- transferir a solução do béquer, após seu resfriamento a temperatura ambiente, para um balão volumétrico de 1 l. Adicionar ao balão volumétrico a água empregada para a lavagem do béquer.**
- 6- ajustar o volume total da solução em um litro adicionando água deionizada.**
- 7- transferir a solução para um frasco de polietileno ou polipropileno. Armazenar em refrigerador entre 5 e 10°C. Se alguma substância precipitar na solução durante o armazenamento descarte a solução e o recipiente.**

Tabela A – Reagentes para preparação da solução SBF.

ORDEM	REAGENTES	QUANTIDADE ( g ) Para 1 litro de solução
1	Na Cl	7,996
2	Na HCO <sub>3</sub>	0,35
3	K Cl	0,224
4	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .3H <sub>2</sub> O	0,228
5	MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,305
6	H Cl – 1N	40 ml (~ 90% total de HCl adicionado)
7	Ca Cl <sub>2</sub>	0,278
8	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,071
9	NH <sub>2</sub> C (CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub>	6,057

Segue a seqüência de reações interfaciais nos 5 estágios, conforme mostrado na Figura 3.2., onde se observa:

- \_ no estágio 2 a formação de ligação Si-OH.
- \_ no estágio 3 a condensação e repolimerização de Si-OH dando origem a uma camada de sílica-gel (Si – O – Si).
- \_ no estágio 4 a formação de uma camada de fosfato de cálcio amorfa. ( neste estágio os íons fosfato vêm da solução e os íons cálcio do vidro através da sílica-gel (difusão)).
- \_ no estágio 5 ocorre o início da cristalização da apatita, com o aumento das camadas (sílica-gel + fosfato de cálcio amorfo). A camada de fosfato de cálcio passa a incorporar íons hidroxila, carbonato e flúor (da solução) [26].

## ESTÁGIOS DE REAÇÃO SUPERFICIAL

Log Tempo	ESTÁGIO (Horas)	DESCRIÇÃO
	11	Cristalização da matriz
	10	Geração da matriz
100	9	Diferenciação das células Anteriores
	8	Ligação das Células Anteriores
20	7	Ativação das microfases
10	6	Adsorção de interações biológicas na camada HCA
2	5	Cristalização da hidroxicarbonatoapatita ( HCA)
	4	Adsorção camada amorfa Ca + PO <sub>4</sub> + CO <sub>3</sub>
1	3	Policondensação de SiOH + SiOH -> Si-O-Si
	1 e 2	Formação de ligações SiOH
		Vidro Bioativo

Figura 3.2 Reação interfacial para formação ligação tecido / material [26].

Estudos realizados em cristalizações de composições 1,07N2C3S e SSP6 apresentam um efeito pequeno no tempo de formação da camada de HCA (de 26 para 32 horas) [2], indicando que as composições de vidros e vitrocerâmicas sem fosfato pertencentes a faixa de solução sólida do sistema 1N2C3S têm quase o mesmo nível de bioatividade [2].

As composições com adição de fosfato, no entanto, mostraram ser mais solúveis e a concentração de Si na solução SBF aumentou mais rapidamente [2, 27].

### 3.9 Caracterização da bioatividade

As reações superficiais, descritas no item anterior, para formação da camada de HCA foram caracterizadas nos testes *in vitro*, utilizando-se amostras, amarradas por fio de polipropileno, mantidas imersas em solução de soro fisiológico SBF-K9 sob condição estática, dentro de frasco de polipropileno, e mantidas em banho de água à 36,7°C para simular a temperatura do corpo, conforme ilustrado na Figura 3.3 .

Analizadas, após tempos de exposição planejados, por FTIR de reflexão para verificar a interação amostra / solução [27].

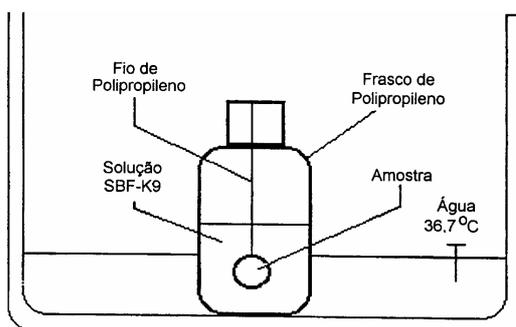


Figura 3.3 Esquema da amostra imersa em solução SBF-K9, em condição estática em frasco de polipropileno, mantida em banho de água [34].

### 3.10 Ensaios

Na avaliação do tempo para início de formação da camada de HCA na superfície das amostras submetidas ao soro fisiológico (SBF), foi considerado a correlação direta existente entre  $I_B$  (estágio V) e o tempo de formação de HCA [27].

Foram ensaiadas inicialmente amostras tratadas conforme a Tabela 3.2, para planejamento dos ensaios e comparação com dados existentes [1,3, 5, 6].

Tabela 3.2: Tempo de ensaio para várias frações cristalizadas

<b>Tempo [h]</b>	<b><math>\alpha</math> (%)</b>
18	1.7 e 3.5
40	40; 60
60	50; 60; 70; 80

Para eliminar qualquer efeito de volume, no uso da solução fisiológica no ensaio, utilizou-se como função da área da amostra 10 vezes a sua superfície, para amostra com área  $e > 10 \text{ mm}^2$ .

A relação utilizada foi:

$$\left[ \left( \frac{\text{área..amostra}}{\text{volume solução}} \right) < 0,1\text{cm}^{-1} \right]$$

As amostras com várias frações cristalizadas, em solução SBF-K9, foram mantidas aquecidas em banho de água à  $36,7^\circ\text{C}$  por vários períodos de tempo,. Depois de retiradas do banho-Maria, em seguida imersas por  $\sim 10$  seg. em acetona. Após secagem foram analisadas por FTIR de reflexão.

Tabela 3.3 Freqüências de infravermelho para os grupos funcionais de vidro bioativo obtidos da Tabela 4 [21, 25].

Freqüências de infravermelho para grupos funcionais em um vidro bioativo [8,15]\_\_

Número de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupo Funcional	Modo de Vibração
1350 – 1080	P=O	Estiramento
1240-1100	P=O	Associada
940-860	Si-O-Si	Estiramento
1175-710	C-O	Estiramento
610-600	Si-O-Si	Tetraédrica
560-550	P-O	Flexão-Cristalina
530-515	P-O	Flexão-Amorfa
540-415	Si-O-Si	Flexão

Tabela 3.3 Freqüências de infravermelho para os grupos funcionais de vidro bioativo [21, 25].

Número de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupo Funcional	Modo de Vibração
1350 – 1080	P=O	Estiramento
1240-1100	P=O	Associada
940-860	Si-O-Si	Estiramento
1175-710	C-O	Estiramento
610-600	Si-O-Si	Tetraédrica
560-550	P-O	Flexão-Cristalina
530-515	P-O	Flexão-Amorfa
540-415	Si-O-Si	Flexão

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Fração cristalizada

#### 4.1.1 Caracterização

Conforme a Figura 4.1, no vidro 1N2C3S estudado, é apresentada a curva de DSC de aquecimento (a), ressaltando os valores de  $T_g$  (temperatura de transição vítrea) e  $T_{C\ max}$  (temperatura de máxima cristalização). Na mesma figura é apresentada a curva de DSC de resfriamento (b) mostrando os valores de  $T_{\text{subresfr}}$  (temperatura de subresfriamento) e  $T_{\text{pm}}$  (temperatura de transição de fase).

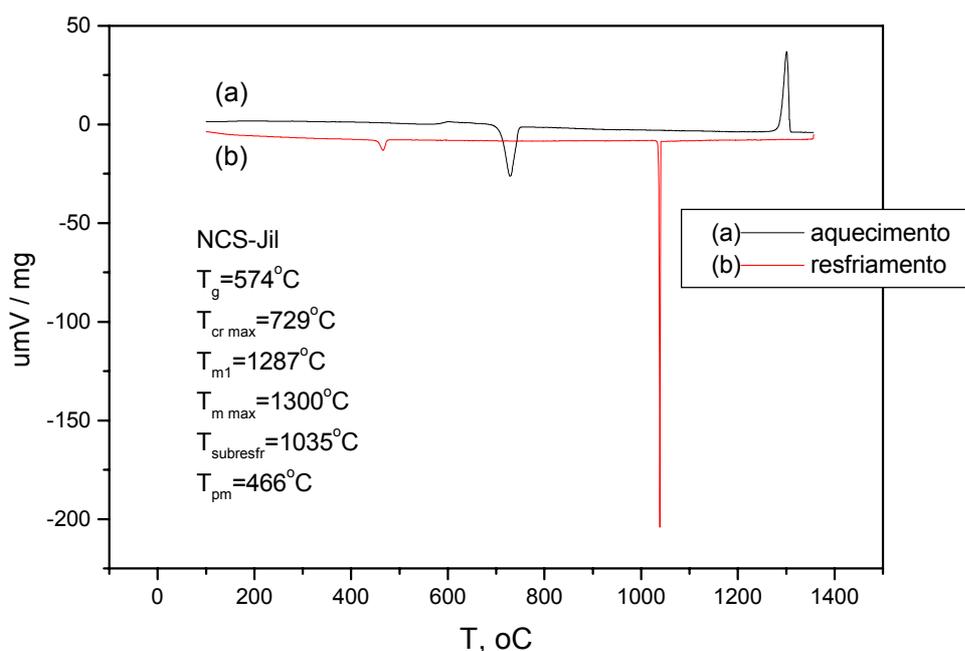


Figura 4.1 Curva de DSC de aquecimento e resfriamento do vidro 1N2C3S, evidenciando  $T_g$  e  $T_{C\ max}$ . Onde no resfriamento  $T_{\text{pm}}$  a temperatura de transição de fase de uma estrutura de “high temperature” para estrutura “low temperature form” de cristais [32].

A análise por EDS (Espectroscopia de Energia Dispersa) neste estudo do vidro 1N2C3S [22], foi realizada em amostras, que para esta análise, foram previamente tratadas, cristalizadas, lixadas e polidas com  $\text{CeO}_2$ , atacadas quimicamente com HF, sofrendo depósito superficial com filme fino de carbono.

Calculando-se a concentração relativa de Na na matriz, de amostras tratadas a  $T=690^\circ\text{C}$  (cristalização), onde se percebe que esta (Na) diminui mais rapidamente no vidro do que no cristal, indicando exaustão de íon Na no vidro, evidenciando transição de fase [32],

Estes resultados são mostrados na Figura 4.2.

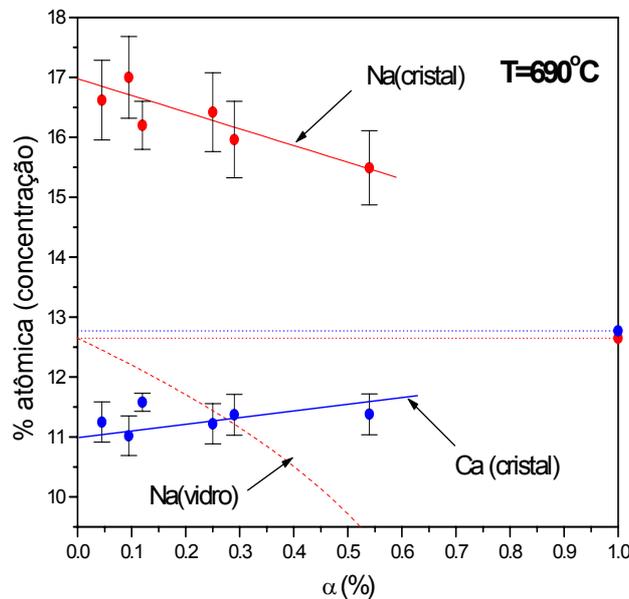


Figura 4.2 Medidas por EDS, de amostras tratadas a  $T=690^\circ\text{C}$  (cristalização) mostram a composição de Na na matriz vítrea e na fase cristalina.

A Figura 4.3 apresenta resultados obtidos no estudo do vidro 1N2C3S, com gráfico das taxas de nucleação estacionárias ( $I_{st}$ ) em função da temperatura ( $T$ ), ressaltando a posição de  $T_g$ .

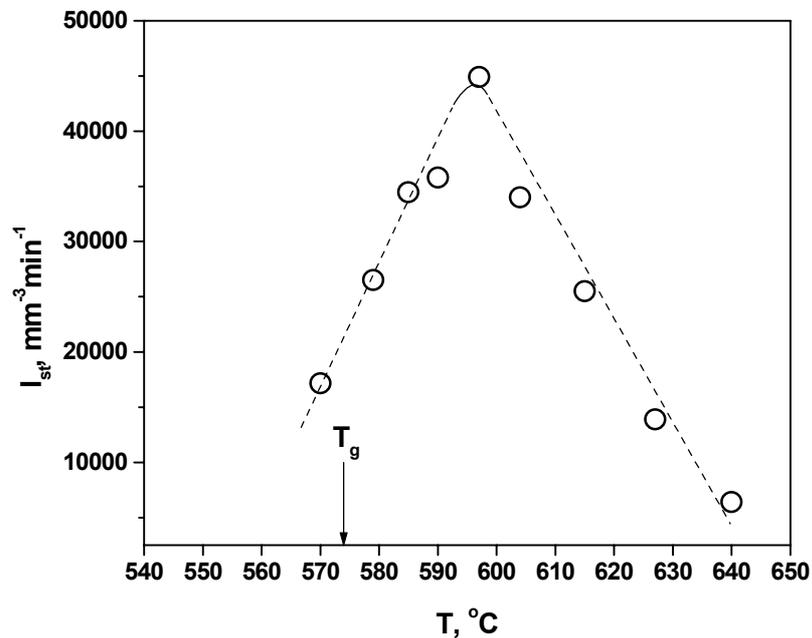


Figura 4.3 Mostra as taxas de nucleação estacionária ( $I_{st}$ ) função da temperatura ( $T$ ), ressaltando a posição de  $T_g$ .

Dos experimentos de cinética de nucleação foram medidas as variações de condutividade elétrica pela técnica de impedância complexa, em amostras com diferentes frações cristalizadas, recobertas com eletrodos de platina.

Na Figura 4.4, obedecido a lei de Arrhenius (variação da condutividade elétrica  $\log(\sigma)$  em função de  $1000/T$ ), é apresentado em amostra totalmente cristalizada do vidro 1N2C3S, a concordância destes dados com aqueles obtidos por Frischat [29] para a composição 1N2C3S. Onde a inflexão corresponde a mudança de fase na temperatura,  $T_{pm}$ .

Na Figura 4.5 é apresentado um quadro geral da condutividade elétrica em amostras vítrea, com frações cristalizadas e totalmente cristalizada, tratadas termicamente, a partir do vidro de composição 1N2C3S.

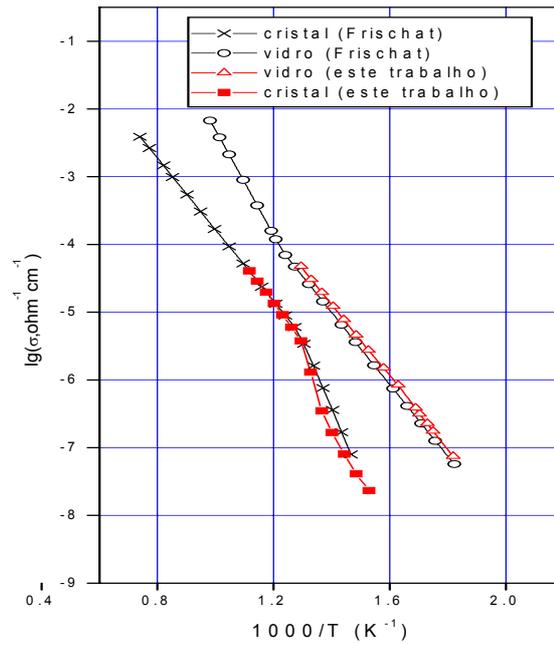


Figura 4.4 Variação da condutividade elétrica  $\log(\sigma)$  em função de  $1000/T$ , a composição  $1N_2C_3S$  totalmente cristalizada, mostrando concordância com os dados de Frischat [29].

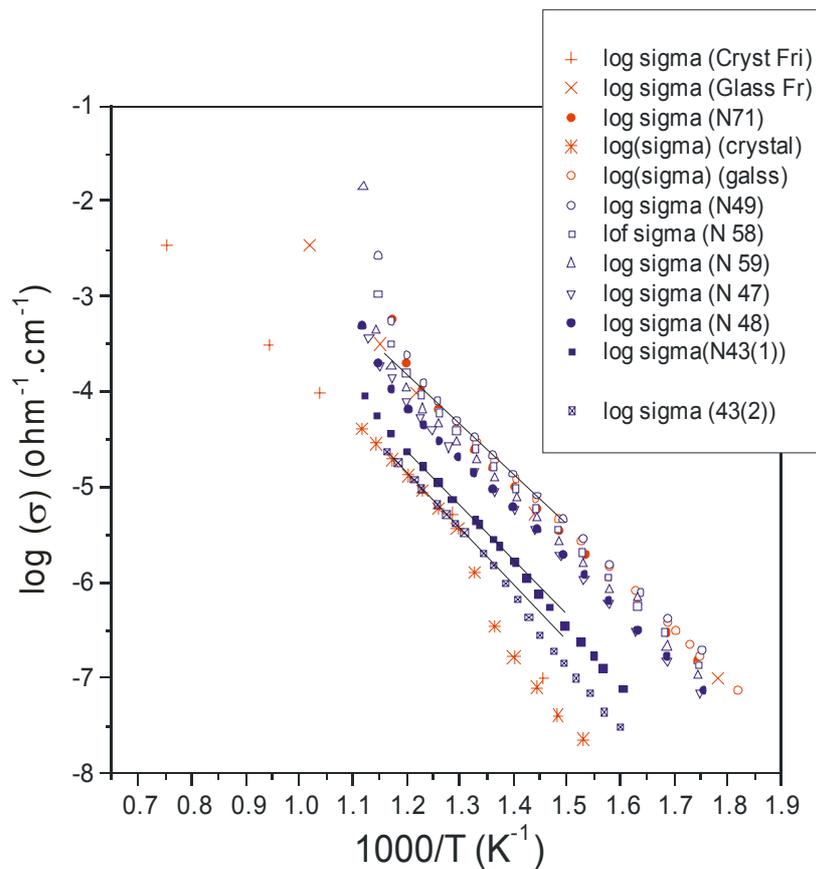


Figura 4.5 Medidas de  $\sigma$  vidro  $N_1C_2S_3$  e diferentes taxas de cristalização durante a transformação de fase, coincidindo c/ dados de Frischat.

#### 4.1.2 Obtenção das vitrocerâmicas

Foram realizados estudos, através de tratamentos térmicos duplos, controlando o tempo ( $t$ ) e a temperatura ( $T$ ), e obtidos amostras com diferentes frações cristalizadas e diferentes morfologias.

Na Figura 4.6 são apresentadas micrografias de amostras tratadas a  $T_n=590^\circ\text{C}$  e  $T_c=690^\circ\text{C}$  para vários tempos de nucleação ( $t_n$ ) e crescimento ( $t_c$ ) e várias frações cristalizadas.

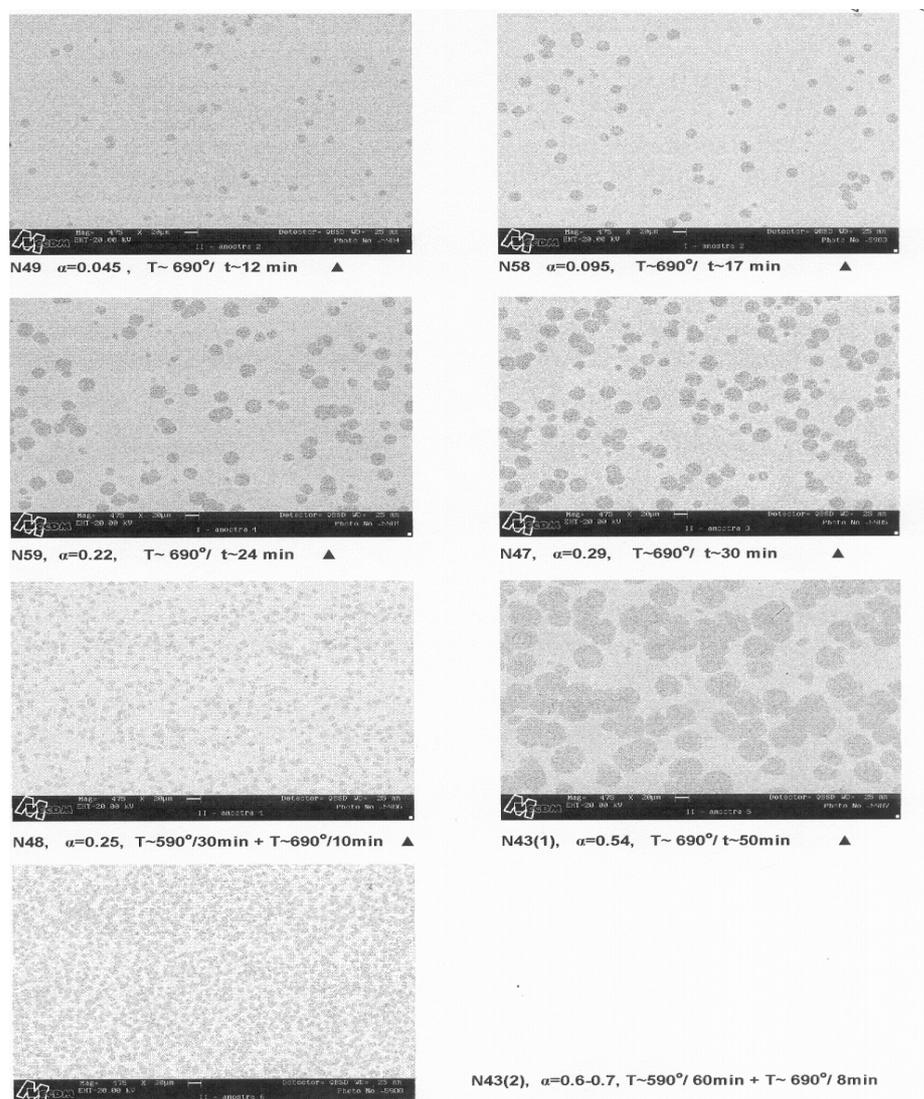


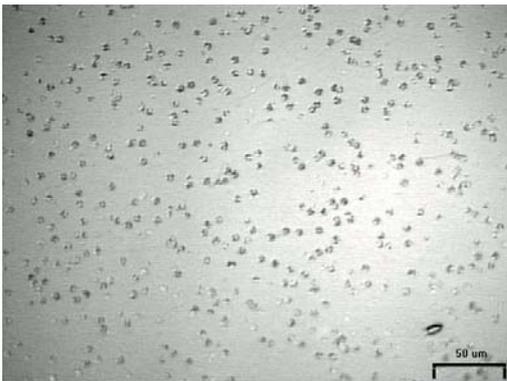
Figura 4.6 Micrografias de amostras tratadas a  $T_n=590^\circ\text{C}$  e  $T_c=690^\circ\text{C}$  para vários tempos de nucleação ( $t_n$ ), crescimento ( $t_c$ ), várias frações cristalizadas.

No estudo da evolução das vitrocerâmicas, tendo em vista os ensaios de bioatividade, foram mantidas constantes a temperatura de nucleação ( $T_n = 600^\circ\text{C}$ ) e crescimento ( $T_C = 690^\circ\text{C}$ ) conforme discutido na seção 3.3 e mediu-se o efeito da variável tempo, onde as amostras foram ensaiadas com valores pré-fixados de tempo de nucleação ( $t_n$ ), utilizando a Equação 3.4

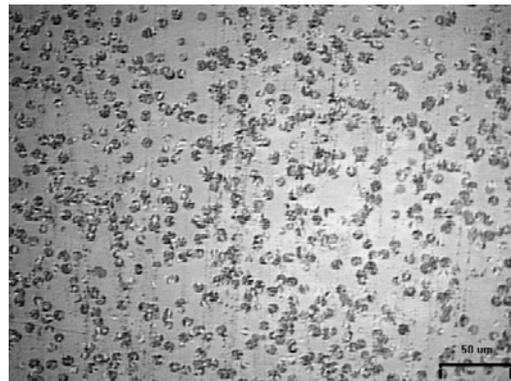
$$t_n = -88.41 \cdot \ln(1 - \alpha) \quad (4.1)$$

Na Figura 4.7 são apresentadas micrografias de amostras tratadas à temperatura de crescimento  $T = 690^\circ\text{C}$  (500X) com  $t_C$  6, 7 e 8 min.

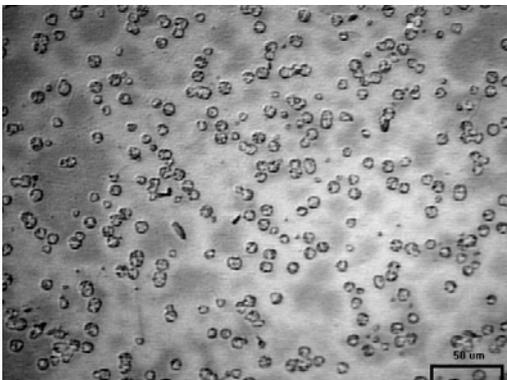
A)



B)



C)



D)

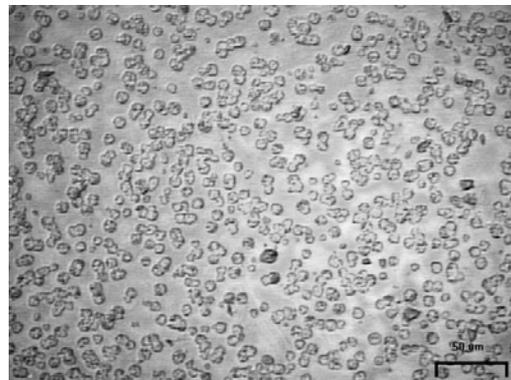


Figura 4.7 Micrografias de amostras tratadas a  $T_C = 690^\circ\text{C}$ , tempo de crescimento  $t_C$  de 6min (A), 7 min (B) e 8 min (C) e (D).

A dependência do nº de cristais  $N_V$  pelo tempo de nucleação  $t_n$  à temperatura de  $T_n=600^\circ\text{C}$  são apresentadas na Figura 4.8, observando-se em a) os tempos  $t_C$  de 6, 7 e 8 min. para  $T_C = 690^\circ\text{C}$ ; (b)  $t_C = 7$  min para a mesma temperatura de crescimento.

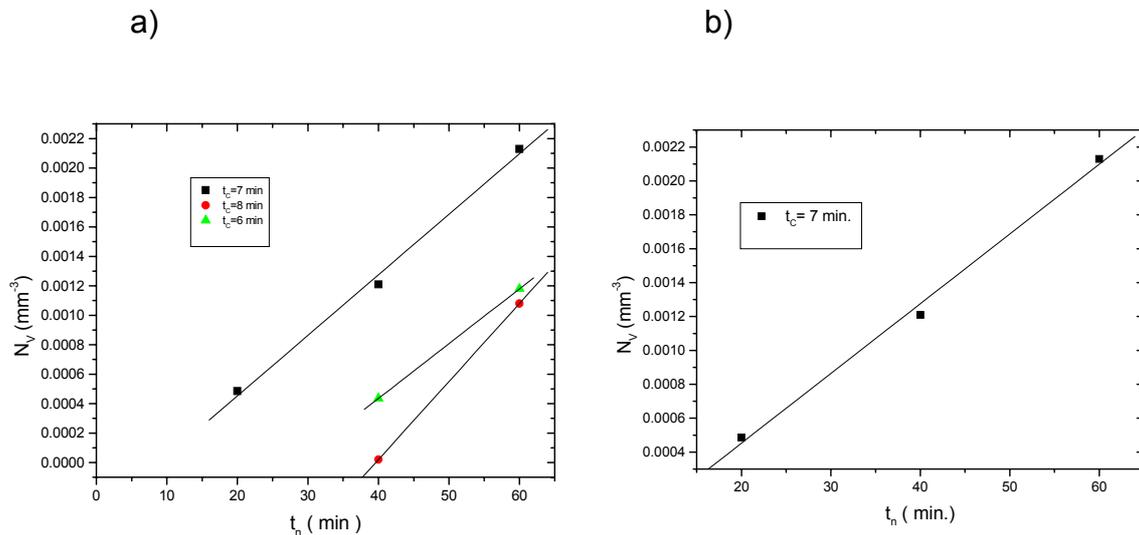


Figura 4.8 Dependência nº de cristais  $N_V$  pelo tempo de nucleação  $t_n$  à temperatura  $T_n=600^\circ\text{C}$ , onde pontos são dados experimentais.

Frações cristalizadas experimentais (Tabela 4.1) são mostradas na Figura 4.9., para tempo de crescimento  $t_C$  de 7 e 8 min

Tabela 4.1 Frações cristalizadas, valores experimentais tratados a  $T_n = 600^\circ\text{C}$  e  $T_C = 690^\circ\text{C}$ , para tempo de crescimento ( $t_C$ ) de 7min e 8 min.

$t_n$ (min)	$\alpha_{7\text{ min}}$	$\alpha_{8\text{ min}}$
20	0,073	0,116
40	0,196	0,248
60	0,357	0,449

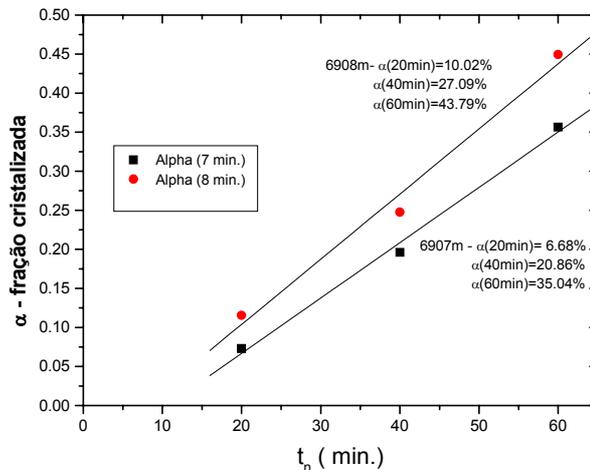


Figura 4.9 Fração cristalizada fixado  $T_C=690^\circ\text{C}$ , valores indicados nas retas, em função de tempos de nucleação ( $t_n$ ) fixados em 20,40 e 60 min para tempo de crescimento ( $t_c$ ) de 7 e 8 min.

É muito importante a mudança de composição do vidro com mudança de composição das frações cristalizadas, sem mudar a estrutura, no sistema 1N2C3S estudado.

Durante a transformação de fase a composição da fração cristalizada muda, e mudando a fração muda a composição. Devendo se levar em conta também o efeito do tamanho de grãos. Se estes grãos são em maior número e menores, melhor serão para a microestrutura da vitrocerâmica. Já aqueles grãos maiores e em menor número, não são tão bons em termos de propriedades mecânicas.

Na composição estudada 1N2C3S, apesar da nucleação volumétrica e o fato de ser estequiométrica, durante a transformação de fase observam-se frações diferentes de vidro e de cristal na mesma amostra. Hench não leva em conta esta mudança de composição durante a transformação de fase [2].

## 4.2 Bioatividade

Amostras de vitrocerâmicas expostas inicialmente em SBF, para planejamento dos ensaios e comparação, estão apresentadas na Figura 4.10.

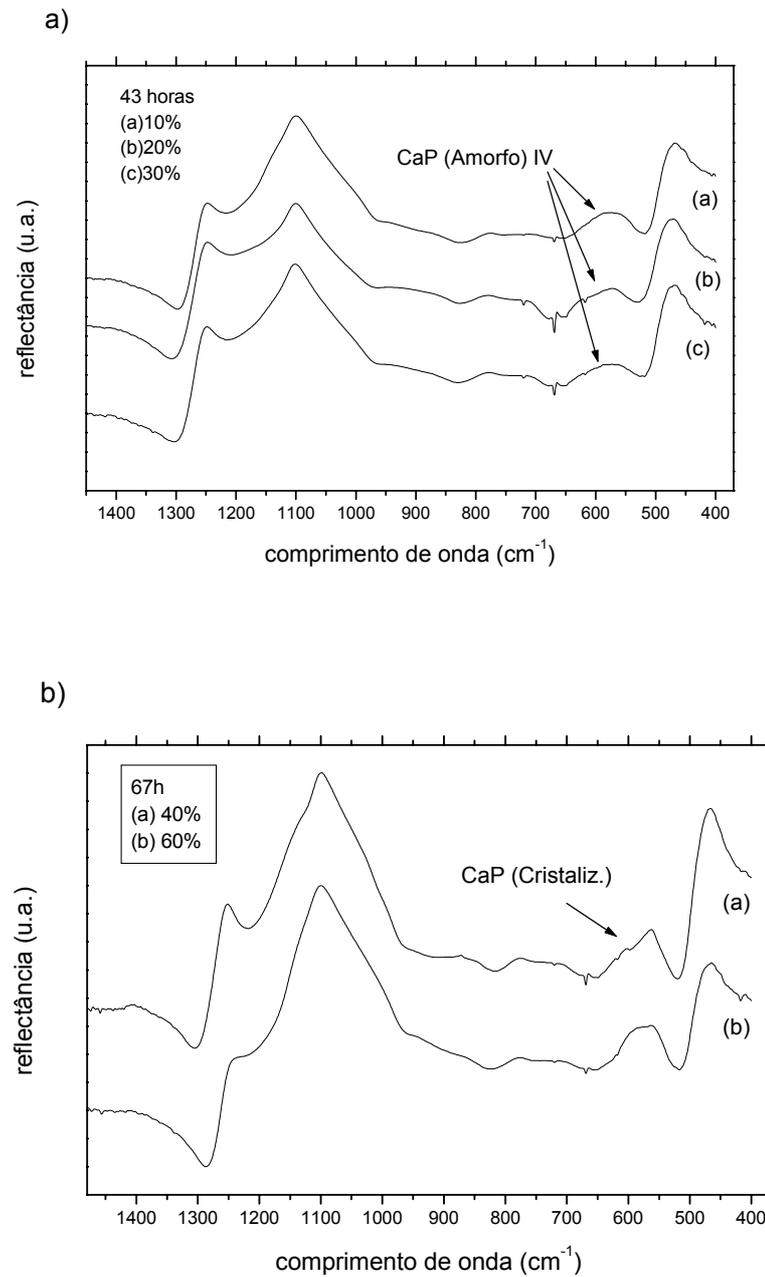
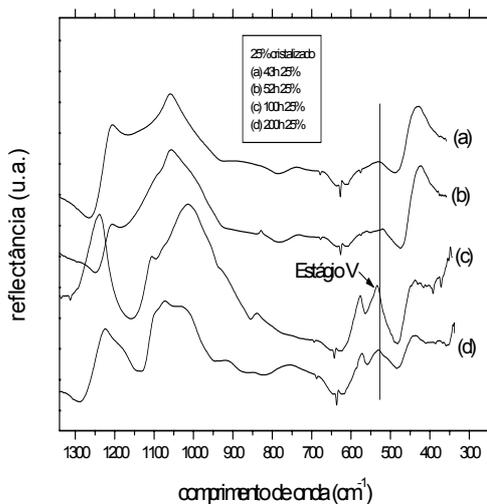


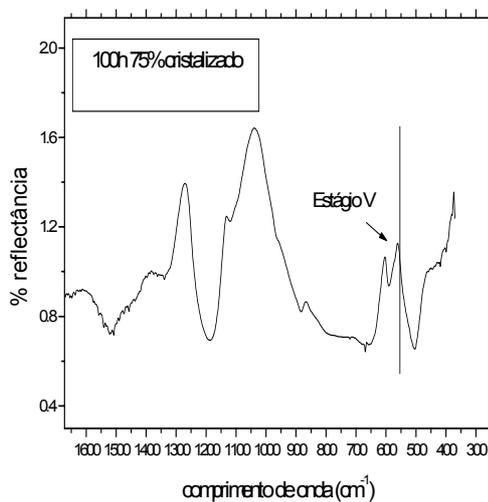
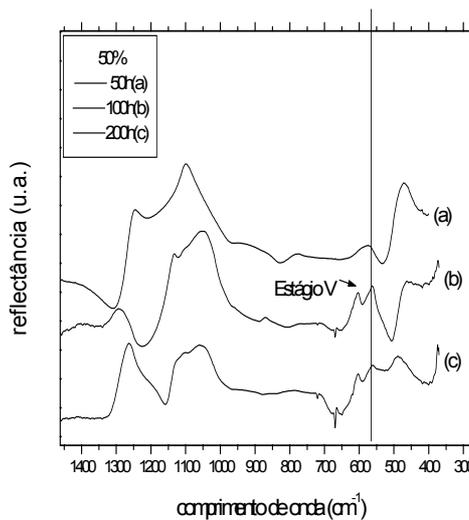
Figura 4.10 Espectros de FTIR amostras de vitrocerâmicas expostas em solução SBF: (a) 43 horas com até 30% de fração cristalizada, com pico de CaP(amorfo) não dependente das frações cristalizadas. (b) 67 horas com 40, 60% cristalização.

A evolução da reação superficial, como função do tempo de exposição de amostras ensaiadas com várias frações cristalizadas é mostrada na Figura 4.11.

a)



b)



c)

Figura 4.11 Espectros de FTIR de frações cristalizadas (vidro 1N2C3S), tempo de reação em solução SBF-K9 até 200 horas. a) 25% ; b) 50%; c) 75% em 100h.

A Figura 4.12, da fase inicial de planejamento, apresentou após 18 horas de exposição em SBF-K9, já visível, o começo de formação da camada de sílica-gel ( $\text{SiO}_2$ ) correspondente ao estágio III.

Confirmada na figura pelo duplo pico de Si-O-Si nos comprimentos de onda de  $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ , e pelo pico à  $\sim 470 \text{ cm}^{-1}$ . Observa-se também o início de formação da camada de fosfato de cálcio amorfo (CaP) em  $\sim 525 \text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao estágio IV.

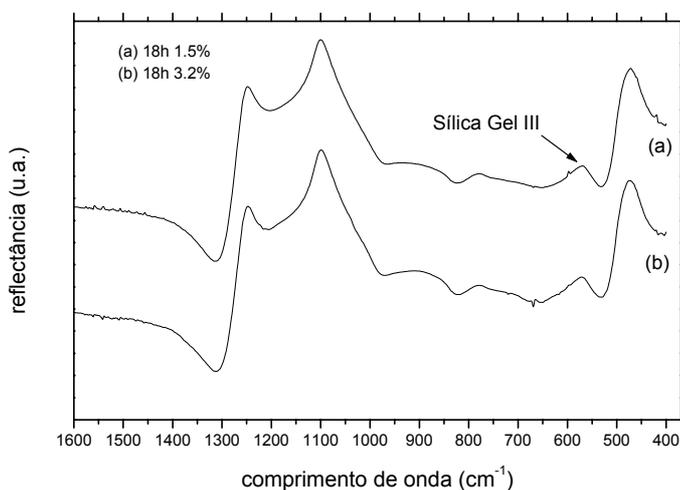


Figura 4.12 Espectro de FTIR de vitrocerâmicas com 1,5 e 3,2 % de cristalização tempo de exposição em SBF de 18 horas.

Com o aumento do tempo de reação, acompanhando a barra vertical em (a) e (b) da Figura 4.11, observa-se que a camada amorfa (CaP), inicialmente visível como um pico em  $\sim 525 \text{ cm}^{-1}$  se divide em dois picos de  $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 550 \text{ cm}^{-1}$ . Indicando o início da cristalização, ou seja, formação da camada de HCA (Estágio V).

Com o processo de cristalização da camada, há o surgimento ao mesmo tempo, de um pico pouco pronunciado a  $\sim 900 \text{ cm}^{-1}$  indicação de incorporação de  $\text{CO}_2$  da solução e a formação de um pico bem pronunciado de fosfato (P-O) em  $\sim 1050 \text{ cm}^{-1}$ .

A despeito dos 5 estágios de formação nas vitrocerâmicas da composição 1N2C3S seguirem o previsto, comparando os espectros de FTIR destas vitrocerâmicas e aqueles FTIR de outras composições [1], foi possível observar diferenças no tempo de exposição para formação da camada de HCA.

Enquanto na composição SSP6 (6%P-fosfato) a formação de HCA ocorreu após 11 horas, Figura 3, pg.119 [1], e após 33 horas de exposição na composição 1,07N2C3S, Figura 4 [3], somente após 67 horas de exposição em solução SBF-K9, o V Estágio começou a dar sinais de início de ocorrência, na composição estudada 1N2C3S, conforme Figura 4.10(b).

A camada de HCA encontra-se bem consolidada em todas as frações cristalizadas apresentadas, após tempo de exposição de 100 horas, conforme Figura 4.11 (a) (b) (c) já discutido acima, evidenciando que o início de formação e consolidação do V Estágio (camada de HCA) ocorreu entre os tempos de exposição de 67 e 100 horas.

## 5 CONCLUSÕES

As vitrocerâmicas totalmente cristalizadas, de composição estudadas por Peitl, quando expostas à solução SBF-K9 apresentaram mudanças nos vários estágios de formação da camada de HCA similares àqueles do vidro SSP6 (do sistema Na-Ca-Si, cuja composição contém fosfato).

Porém levando tal exposição à formação da camada de HCA de forma mais lenta, em relação ao SSP6, o que evidencia uma cinética de reação diferente, para o composto com e sem fósforo.

O vidro 1,07N2C3S possui as seguintes diferenças de composição química em relação ao vidro SSP6 estudado por Peitl:

-4,7% em peso de  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  
+8,1% em peso de  $\text{CaO}$  e  
+2,8% em peso de  $\text{SiO}_2$

Pode-se observar ainda no estudo de Peitl ( Figura 5, pg120 de [2] ) que tanto a composição vítrea como a composição totalmente cristalizada apresentaram quase o mesmo nível de bioatividade. Nota-se que sendo este um vidro estequiométrico, o vidro deve possuir a mesma composição química que o cristal ( vitrocerâmica 100% cristalizada).

As vitrocerâmicas da composição 1N2C3S estudada neste trabalho, apresentaram comportamento similar àquele da composição do estudo de Peitl, em relação aos vários estágios de formação da camada de HCA. Porém a formação de tal camada ocorreu de forma bem mais lenta do que o esperado.

Tal resultado é interessante uma vez que é muito pequena a diferença de composição química entre a composição 1N2C3S estudada e a composição de referência 1,07N2C3S de Peitl:

-1,5% peso  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  
+0,3% peso  $\text{CaO}$  e  
+0,5% peso  $\text{SiO}_2$ .

Esperar-se-ia, uma diferença ainda maior nos tempos de formação, devido à menor quantidade de Na na composição 1N2C3S.

Porém isto não foi observado. Ao contrário, o início de formação da camada de HCA ocorreu a ~ 70 horas de exposição à solução SBF-K9.

Numa primeira análise, poderia se atribuir esta diferença à parcela um pouco menor de  $\text{Na}_2\text{O}$  na composição estudada.

No entanto, foi observado neste trabalho, mudanças de composição química no vidro 1N2C3S durante a cristalização (Figura 4.1). Este comportamento foi também observado em vidros do mesmo sistema, de composição semelhante [33].

Assim, para a análise das diferenças de tempos de formação de camada de HCA, o estudo das variações na composição do vidro e na composição dos cristais nas amostras ensaiadas, parece ser uma abordagem mais indicada.

Seria necessário considerar além das diferenças de tempo de reação obtidas, que elevaram de ~33 horas para ~70 horas a formação da camada de HCA, as mudanças de composição nas diferentes frações cristalizadas.

Obteve-se vitrocerâmicas com microestrutura planejada.

A condutividade elétrica pode ser uma ferramenta para caracterizar vitrocerâmicas com as mudanças estruturais.

A formação da camada de HCA ocorreu de forma mais lenta (~70h) do que o esperado (33 h) apesar da pequena diferença no teor de sódio. Porém com melhores tempos para formação da camada de HCA que outras composições comerciais.

As vitrocerâmicas da composição 1N2C3S e frações cristalizadas estudada apresentaram os mesmos estágios de reação para formação da camada de HCA, que os 100% cristalinos.

## 6 SUGESTÕES

Com os dados obtidos neste trabalho, para a complementação dos tempos de formação da camada de HCA e a influência das diferenças de  $\text{Na}_2\text{O}$  nestes tempos de formação, as vitrocerâmicas nas várias frações cristalizadas estudadas, seria necessário :

- Complementar o trabalho estudando a influência do teor de  $\text{Na}_2\text{O}$  e da presença dos cristais na matriz vítrea.
- Estudo comparativo dos dados obtidos com os de composições comerciais (com e sem fosfato).
- Estudo da resistência mecânica das amostras analisadas nestes trabalhos.
- Considerar a influência do tamanho de grão nestes estudos.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - PEITL, O. P. **Vitrocerâmica bioativa de alto desempenho mecânico**. 1995. 365 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1995.
- 2 - PEITL, O.P.; ZANOTTO, E.D.; HENCH, L.L. Highly bioactive  $P_2O_5$ - $Na_2O$ - $CaO$ - $SiO_2$  glass-ceramic. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 292, p. 115-126, 1996.
- 3 - CAO, W.; HENCH, L.L. Bioactive materials. **Ceramics International**, v. 22, p. 493 – 507, 1996.
- 4 - ZANOTTO, E. D.; GALHARDI, A. Experimental test of the general theory of transformation kinetics: homogeneous nucleation in a  $Na_2O.2CaO.3SiO_2$ . **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 104, p. 73- 80, 1988.
- 5 - POTAPOV, O. V. et al. Influence of  $Na_2O$  content on the nucleation kinetics in glasses of compositions close to the  $Na_2O.2CaO.3SiO_2$  stoichiometry-glass. **Physics and Chemistry of Glasses**, v. 26, n. 1, p. 27-32, 2000.
- 6 - GONZALEZ-OLIVER, C. J. R. **Crystal nucleation and growth in Soda-Lime-Silica glasses**. 1979. 175 p. Thesis (Ph.D. em Materials Science), University of Sheffield, Sheffield. 1979.
- 7 - GONZALEZ-OLIVER, C. J. R.; JAMES, P. F. Crystal nucleation and growth in a  $Na_2O.2CaO.3SiO_2$  glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 38/39, p. 699-704, 1980.



- nucleation as a function of composition in  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 220, p. 222-226, 1997.
- 9 - ZARZYCKI, J. **Glasses and the vitreous state**. Cambridge: Cambridge University Press. 1991. 505 p.
- 10 - HOLAND, W.; BEALL, G. **Glass-ceramic technology**. Westerville: The American Ceramic Society. 2002, 373 p.
- 11 - LEWIS M. H. **Glasses and glass-ceramics**. New York: Chapman and Hall. 1989, 275 p.
- 12 - MOIR, G. K.; GLASSER, F. P. Phase equilibria in the system  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{CaSiO}_3$ , **Physics and Chemistry of Glasses**, v. 15, n.1, p. 6- 11, feb. 1974.
- 13 - LI, R.; CLARCK, A. E.; HENCH, L. L. An investigation of bioactive glass powers by sol-gel processing, **Journal of Applied Biomaterial**, v. 2, p. 231-239, 1991.
- 14 - STRNAD, Z. **Glass formation, in glass ceramic materials**. Praga: Elsevier. 1986. p. 11-29. 316 p.
- 15 - LEITE, M. L. G. **Mecanismo de nucleação no Dissilicato de Lítio vítreo**. 1995. 72 p. Dissertação (Mestrado em engenharia de materiais Departamento de Engenharia de Materiais , Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 1995.
- 16 - HENCH, L. L. Bioceramics: from concept to clinic, **Journal of American Ceramic Society**, 1991. v. 74, n. 4, p. 1487-1510.

- 17 - HENCH, L. L.; WILSON, J. **An introduction to Bioceramics**.  
Advanced Series in Ceramics. Singapore: World Scientific Publishing.  
1993. v. 1.
- 18 - OKTSUK, C.; et al. Compositional dependence of bioactivity of glasses  
in system  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$  its In vitro evaluation, **Nippon  
Seramikusu Kyokai Gakijutsu Ronbuski**, v. 99, n. 1, p. 1-6, 1991.
- 19 - REED, J. S. **Principles of ceramics processing**. 2. ed. New York:  
John Wiley & Sons. 1995, 658 p.
- 20 - ADAIR J. H.; CASEY J. A.; VENIGALLA S. **Handbook on  
characterization techniques for the solid-solution interface**.  
Westerville: The American Ceramic Society. 1993, p. 177-194.
- 21 - LATORRE G.; HENCH L. L. Analysis of bioactive glass interfacial  
reactions using Fourier transform infrared reflection spectroscopy.  
In: ----- **Characterization for the solid solution interface**.  
Westerville: American Ceramic Society. 1993. 327 p.
- 22 - GUANABARA JR., P. et al. The electrical conductivity in  
 $1\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  partially crystallized glasses. IN: CONGRESSO  
BRASILEIRO DE CERÂMICA , 47., 2003, CD-ROM **Anais...**  
João Pessoa: ABC, 2003. ref. 13-11.
- 23 - DE HOFF, R. T. ; RHINES, F. N. Determination of number of particles  
per unit volume from measurements made on random plane sections  
the general cylinder and the ellipsoid. **Transactions of the  
American Institute of Mining and Metallurgical Engineers**, v. 221,  
p. 975- 982, 1961.



Wileys & Sons, 1987, p. 17 e p. 205.

- 25 - FILGUEIRAS, M. R. T.; LA TORRE, G.; HENCH, L. L. Solution effects on the surface reactions of a bioactive glass. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 27, p. 445 – 453, 1993.
- 26 - FILGUEIRAS, M. R. T.; LA TORRE, G.; HENCH L.L. Solution effects on the surface reactions of three bioactive glass compositions. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 27, p. 1485-1493, 1993.
- 27 - HENCH, L. L. ; WEST, J. K. Biological applications of bioactive glasses. **Life Chemistry Reports**, v. 13, p. 187-241, 1996.
- 28 - FOKIN, V. M. ; et al. Mutant crystals in  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 331, p. 240-253, 2003.
- 29 - FRISCHAT, G. H. ; OEL, H. J. Transportvorgänge in glasigem und kristallinem  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ . **Glastechnische Berichte**, v. 39, n. 2, p. 50-61, 1966.
- 30 - KIM, C. Y. ; CLARK, A. E.; HENCH, L. L. Early stages of calcium phosphate layer formation in bioglasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 113, p. 195-202, 1989.
- 31 - LATORRE, G. ; HENCH, L. L. **Characterization methods for the solid-solution interface in ceramic system**. Westerville: American Ceramic Society. 1993. 327 p.
- 32 - OHSATO, H.; TAKEUCHI, Y. Strutural study of the phase transition of  $\text{Na}_4\text{Ca}_4[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ . **Acta Crystallographica**, v. B46, p. 125 – 131, 1990.

- 33 - ZANOTTO, E. D. ; FOKIN, V. M. Recent studies of internal and surface nucleation in silicate glasses. **Philosophical Transaction Research Society of London A**, v. 361, p. 591-613, 2003.
- 34 - RAVAGNANI, C. **Biosilicato para promoção da saúde oral**. 2003, 163 p, Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Departamento Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 2003.