

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

ESTABILIZAÇÃO DE SUSPENSÕES AQUOSAS À BASE DE BIOSILICATO

Lucas do Carmo Silva

São Carlos-SP

2023

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

ESTABILIZAÇÃO DE SUSPENSÕES AQUOSAS À BASE DE BIOSILICATO

Lucas do Carmo Silva

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

Orientador: Prof. Dr. Murilo Camuri Crovace

São Carlos-SP
2023

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Iza e Joel que lutaram e lutam para que eu pudesse ter oportunidades como essa, à minha irmã Franciele pelo incentivo, ajuda, conselhos e apoio, e à minha prima Simone pelo incentivo e ajuda desde o início quando tentei o processo seletivo.

VITAE

Bacharel em Engenharia de Mecânica pela Universidade Federal de Juiz de Fora (2020).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Lucas do Carmo Silva, realizada em 14/07/2023.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Murilo Camuri Crovace (UFSCar)

Profa. Dra. Ana Paula da Luz (UFSCar)

Prof. Dr. Rafael Salomão (USP)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus pelo dom da vida, pela minha família, por essa oportunidade, por cada batalha vencida, por cuidar de mim e me dar forças diante dos obstáculos, por cada detalhe onde Ele agiu e por cada pessoa que Ele colocou em minha vida. E à Nossa Senhora pela sua intercessão junto a Ele.

Ao meu Orientador, Prof. Dr. Murilo Camuri Crovace pela oportunidade, pelos ensinamentos, conselhos, pela paciência e por todo o auxílio desde a pesquisa até os experimentos e a escrita desse trabalho.

Aos meus pais Joel e Iza e à minha irmã e afilhada Franciele pelo apoio incondicional, pelo incentivo, pelas orações, pela paciência, pelos conselhos, pelos bons exemplos e companhia desde sempre.

À minha prima Simone, por toda a força e incentivo desde o início quando tentei o Processo Seletivo, pelos conselhos de sempre.

Ao Leonardo que além dos ensinamentos e ajuda com os experimentos, me acolheu em sua casa no início juntamente com o Leandro, o Lucas e o Willian, a quem também agradeço de coração.

Ao Prof. Dr. Eduardo Bellini Ferreira pela disponibilização do laboratório na USP para a medição da DTP e do potencial zeta.

À Ana Caroline por toda a disponibilidade, paciência e auxílio nas medições de DTP e nas inúmeras medições de potencial zeta juntamente com os procedimentos de preparo das amostras no ultrassom e no moinho de jarros.

À Emanoele pela ajuda nas primeiras medições do potencial zeta.

Ao técnico do LaMaV, José Rodrigues da Silva (Zé) pelo auxílio na fusão do vidro precursor do Biosilicato e pelo fornecimento do NH_4PA para a realização dos testes.

Ao Prof. Dr. Eduardo Backers pelo auxílio e disponibilidade e fornecimento da micropipeta para os experimentos.

Ao Prof. Dr. Marcelo Andreetta pelo fornecimento do PVA para a realização dos testes.

À Prof. Dra. Ana Paula da Luz e ao Prof. Dr. Rafael Salomão por terem feito parte da banca examinadora na minha qualificação e terem contribuído

muito com seus comentários e sugestões, e por terem aceitado compor a banca da defesa do Mestrado.

À UFSCar e ao PPGCEM pela oportunidade e pela estrutura.

Ao DEMa pelo suporte no ensino e pela estrutura disponível.

Ao LaMaV e ao CeRTEV pela estrutura disponível para a realização dos experimentos.

E à CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo financiamento aos Programas de Pós-Graduação.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

As suspensões aquosas à base de biovidros particulados são utilizadas com frequência para a produção de *scaffolds* de vitrocerâmicas bioativas. Os *scaffolds* são estruturas macroporosas (com poros apresentando tamanhos entre 100 μm e 300 μm) destinadas à substituição e ao reparo de falhas em tecidos humanos, algo que é possível devido ao fato de essas estruturas favorecerem à penetração celular e aumentarem a vascularização. No entanto, a solubilização do vidro em meios aquosos favorece a floculação da suspensão. O efeito disso é o comprometimento da reprodutibilidade do processo, das propriedades mecânicas e a perda do material particulado. Logo, é importante controlar a reologia e estabilizar suspensões para evitar que a floculação ocorra. Assim, o presente estudo se destinou a estabilizar suspensões aquosas à base de partículas de Biosilicato[®] (designado aqui como BioS), com base nos mecanismos de estabilização eletrostático, estérico e eletrostérico. Para tanto, foi medido o pH de suspensões com diferentes concentrações em peso de sólidos (2,5%, 5,0%, 10,0%, 20,0% e 30,0%). O uso de diferentes dispersantes não foi capaz de estabilizar as suspensões com 30%p de BioS. Já para a suspensão de 2,5%p de BioS o melhor valor de potencial zeta médio foi de -45 mV, sendo obtido pela adição de 1,0%p de PAA. Além disso, houve uma tentativa de ajustar o pH da suspensão de 30%p de BioS utilizando HCl. Por fim, essas suspensões foram submetidas a um ensaio qualitativo de sedimentação em buretas graduadas de 25ml, constatou a eficácia do uso de 1,0%p de PAA na estabilização de suspensões de 2,5%p de BioS.

Palavras-chave: estabilização; suspensões aquosas; biovidro; potencial zeta.

ABSTRACT

STABILIZATION OF AQUEOUS SUSPENSIONS BASED ON BIOSILICATE

Aqueous suspensions based on particulate bioglasses are frequently used for the production of bioactive glass-ceramic scaffolds. Scaffolds are macroporous structures (with pores between 100 μm and 300 μm) intended for the replacement and repair of flaws in human tissues, something that is possible due to the fact that these structures favor cell penetration and increase vascularization. However, the solubilization of the glass in aqueous media favors the flocculation of the suspension. The effect of this is the compromise of process reproducibility, mechanical properties and the loss of particulate matter. Therefore, it is important to control rheology and stabilize suspensions to prevent flocculation from occurring. Thus, the present study aimed to stabilize aqueous suspensions based on Biosilicate® particles (designated here as BioS), based on electrostatic, steric and electrosteric stabilization mechanisms. For this purpose, the pH of suspensions with different weight concentrations of solids (2.5%, 5.0%, 10.0%, 20.0% and 30.0%) was measured. The use of different dispersants was not able to stabilize the suspensions with 30%w of BioS. As for the suspension of 2.5%w of BioS, the best average zeta potential value was -45 mV, obtained by adding 1.0%w of PAA. Furthermore, there was an attempt to adjust the pH of the 30%w BioS suspension using HCl. Finally, these suspensions were submitted to a qualitative sedimentation test in 25ml graduated burettes, which verified the effectiveness of using 1.0%p of PAA in the stabilization of suspensions of 2.5%p of BioS.

Keywords: stabilization; aqueous suspensions; bioglass; zeta potential.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
SUMÁRIO.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS	xi
ÍNDICE DE FIGURAS	xiii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xix
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivos	2
1.1.1 Objetivos gerais.....	2
1.1.2 Objetivos específicos.....	3
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 Materiais bioativos	5
2.2 Vitrocerâmicas	6
2.3 Biosilicato®	8
2.4 Principais mecanismos de estabilização de suspensões.....	9
2.5 Estado da arte na estabilização de suspensões à base de biovidros	14
3 MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1 Fusão do biovidro.....	25
3.2 Caracterização do biovidro obtido (DSC).....	27
3.3 Tratamento térmico de cristalização	28
3.4 Moagem.....	29
3.5 Ensaio de difração de raios X	35
3.6 Medida de Distribuição de Tamanho de Partículas (DTP)	35
3.7 Fluorescência de raios X.....	37
3.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	38
3.9 Medida do pH em função do teor de sólidos em termo de fração de massa.....	39

3.10 Medida do potencial zeta de suspensões selecionadas sem o uso de dispersantes	40
3.11 Tentativa de variação do pH da suspensão para medidas de potencial zeta medio (ξ_{med}).....	42
3.12 Teste de diferentes tipos de dispersantes.....	43
3.13 Ensaio de sedimentação.....	48
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1 Caracterização do biovidro obtido (DSC).....	51
4.2 Distribuição de tamanho de partículas.....	52
4.2.1 Distribuição de tamanho de partículas após a primeira e segunda etapas de moagem realizadas no moinho planetário pulverisette 6	52
4.2.2 Distribuição de tamanho de partículas após a terceira etapa de moagem realizada no MicroCer®	58
4.3 Difração de raios X.....	61
4.4 Fluorescência de raios X.....	62
4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	64
4.6 Medida de pH em função do teor de sólidos em termos de fração de massa.....	65
4.7 Medida do potencial zeta das suspensões selecionadas.....	69
4.8 Estabilização eletrostática (ajuste do pH da suspensão)	74
4.9 Avaliação de diferentes tipos de dispersantes	78
4.10 Ensaio de sedimentação.....	102
5 CONCLUSÕES.....	105
6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	107
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	109
APÊNDICE A.....	119

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 3.1 - Tempo de moagem de cada uma das amostras produzidas durante a moagem micrométrica.....	31
Tabela 3.2 - Tempo de moagem de cada uma das amostras produzidas durante a moagem no MicroCer® à 1000 rpm	33
Tabela 3.3 - Tempo de moagem de cada uma das amostras produzidas durante a moagem no MicroCer® à 2000 rpm	33
Tabela 3.4 - Etapas de moagem e meios de dispersão utilizados para as Amostras submetidas ao analisador HORIBA LA-930	36
Tabela 3.5 - Etapas de moagem e meio de dispersão utilizado no analisador de partículas FRITSCH Analysette-22 NanoTec	37
Tabela 3.6 - Composição das suspensões aquosas de BioS usadas na medição do pH.....	39
Tabela 3.7 - Composição das suspensões aquosas de BioS usadas na medida do potencial zeta sem a presença de dispersantes.....	40
Tabela 3.8 - Composição das suspensões aquosas de 30,0%p de BioS contendo o PAA, NH ₄ PA e PVA como dispersante.....	45
Tabela 3.9 - Composição das suspensões aquosas de 2,5%p de BioS contendo o PAA, NH ₄ PA e PVA como dispersante.....	47
Tabela 3.10 - Número de sets de medida nas suspensões de 2,5%p de BioS com o uso de dispersantes	48
Tabela 4.1 - Tamanhos de partícula e frequência dos picos na moagem a 500rpm	55
Tabela 4.2 - Desvios padrões da média em três diferentes amostras e desvio padrão da média de cada uma dessas amostras.....	57
Tabela 4.3 - D ₁₀ , D ₅₀ e D ₉₀ das partículas de BioS submetidas a 1000 rpm em diferentes tempos de moagem	60
Tabela 4.4 - Comparação dos teores em %p da 1 ^a e 2 ^a Análises com a composição nominal do BioS em %p	63
Tabela 4.5 - Média e desvio padrão do ξ_{med} de 2 sets com três medidas cada e das seis medidas de ξ_{med}	93

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 - Ciclo de temperatura versus tempo para cristalização controlada de uma vitrocerâmica [48]	7
Figura 2.2 - Representação da dupla camada de Stern. Imagem retirada da referência [56].	11
Figura 2.3 - Coloides estabilizados estericamente. Imagem retirada da referência [59].	13
Figura 2.4 - Coloides estabilizados eletrostericamente. Imagem retirada da referência [60].	13
Figura 2.5 - pH em função da concentração de sólidos para suspensões de Y-TZP-64S com a respectiva quantidade ideal de NH ₄ PA [61]. (Editado)	15
Figura 2.6 - Potencial zeta em função do pH para suspensões com diferentes teores de bioglass 64S e com a quantidade ideal de NH ₄ PA [61]. (Editado) ...	16
Figura 2.7 - Curva pH em função do tempo de imersão para suspensões contendo 20%p de Bioglass [®] 45S5 [53]. (Editado)	17
Figura 2.8 - Variação do potencial zeta para suspensões de 45S5 utilizando teores de NH ₄ PA de 0 e 0,20%p [53]. (Editado).....	18
Figura 2.9 - Curva da variação do pH em função do conteúdo sólido suspensões contendo 0,20% em peso de NH ₄ PA [53]. (Editado)	18
Figura 2.10 - Potencial zeta em função do teor de etanol na mistura água-etanol, na qual as partículas de Bioglass [®] 45S5, na concentração de 0,1g/L, foram dispersas [14]. (Editado)	19
Figura 2.11 - Efeito dos polímeros catiônicos no potencial zeta das suspensões com 0,1g/L de Bioglass [®] 45S5 dispersos em uma mistura de água e 20%vol de etanol [14]. (Editado)	21
Figura 2.12 - Efeito dos polímeros aniônicos e do polímero neutro no potencial zeta das suspensões com 0,1g/L de Bioglass [®] 45S5 dispersos em uma mistura de água e 20%vol de etanol [14]. (Editado)	22
Figura 3.1 - Procedimento de refusão para a produção do vidro precursor do BioS.....	26
Figura 3.2 - Procedimento de obtenção de frita de BioS	26

Figura 3.3 - Vidro precursor do Biosilicato [®] (BioS vítreo)	27
Figura 3.4 - Cadinho contendo amostra de BioS (após o ensaio), utilizado no ensaio de calorimetria diferencial de varredura	28
Figura 3.5 - Biosilicato [®] (BioS) produzido	28
Figura 3.6 - Amostras 1 de BioS produzida após a moagem à seco	30
Figura 3.7 - Amostra 6 de BioS produzida após 300 minutos de moagem	31
Figura 3.8 - Suspensão após diferentes moagens no moinho agitador de partículas MicroCer [®] - NETZSCH colocada para sedimentação	34
Figura 3.9 - (a) Esquema de preenchimento dos frascos. (b) Frascos contendo as esferas de ZrO ₂ e a suspensão de BioS em cada uma das concentrações	41
Figura 3.10 - Cubeta utilizada para armazenar as suspensões para a medição do potencial zeta no LITESIZER [™] 500	42
Figura 3.11 - Fluxograma do preparo das suspensões de 30%p de BioS com 0,5, 1,0 e 2,5%p dos três dispersantes e das suspensões de 2,5%p de BioS contendo 0,5, 1,0 e 2,5%p de NH ₄ PA e PVA	44
Figura 3.12 - Fluxograma do preparo das suspensões de 2,5%p de BioS contendo 0,5, 1,0 e 2,5%p de PAA	46
Figura 3.13 - Buretas graduadas utilizadas no presente estudo	48
Figura 4.1 - Temperaturas características do BioS vítreo obtidas pela análise de calorimetria diferencial exploratória	51
Figura 4.2 - Gráfico representativo das três medidas DTP's das amostras obtidas após a moagem no moinho planetário a seco (Amostra 1) e em álcool isopropílico (Amostras de 2 a 7) a 500 rpm	53
Figura 4.3 - Variação dos tamanhos médios de partículas para o BioS submetido diferentes tempos de moagem micrométrica a 500 rpm	56
Figura 4.4 - Curva da frequência de diferentes tamanhos de partícula para as amostras obtidas em diferentes tempos de moagem no MicroCer [®] à 1000 rpm, utilizando o álcool isopropílico anidro de 99%	59
Figura 4.5 - Difractograma referente à amostra 3 (submetida à moagem micrométrica à 500 rpm durante 120 minutos) com as fases identificadas	62
Figura 4.6 - Imagem de MEV da Amostra 17 com baixo aumento	64
Figura 4.7 - Imagem de MEV da Amostra 17 com alto aumento	65

Figura 4.8 - Comportamento do pH das suspensões contendo diferentes teores em %p de BioS à 25°C. A descontinuidade presente em cada uma delas marca o término da primeira análise (sem passar pelo ultrassom) e o início da segunda etapa (após passar pelo ultrassom)	66
Figura 4.9 - Curvas da frequência relativa do potencial zeta referentes às medidas de três diferentes amostras da suspensão de 2,5%p de BioS sem a adição de dispersantes	69
Figura 4.10 - Curvas da frequência relativa do potencial zeta referentes às medidas de três diferentes amostras da suspensão de 5,0%p de BioS sem a adição de dispersantes	70
Figura 4.11 - Curvas da frequência relativa do potencial zeta referentes às medidas de três diferentes amostras da suspensão de 10,0%p de BioS sem a adição de dispersantes	71
Figura 4.12 - Curvas da frequência relativa do potencial zeta referentes às medidas de três diferentes amostras da suspensão de 20,0%p de BioS sem a adição de dispersantes	72
Figura 4.13 - Curvas da frequência relativa do potencial zeta referentes às medidas de três diferentes amostras da suspensão de 30,0%p de BioS sem a adição de dispersantes	73
Figura 4.14 - Potencial zeta médio das suspensões contendo 2,5, 5,0, 10,0, 20,0 e 30,0%p de BioS sem a adição de dispersantes. As barras de erro indicam o desvio padrão de três medidas	74
Figura 4.15 - Comportamento do pH e da temperatura da suspensão aquosa de 30,0% de BioS submetida ao ultrassom ao receber a adição de HCl	75
Figura 4.16 - Suspensão de 30%p de BioS gelificada após a adição de HCl ..	76
Figura 4.17 - Esquema resumido dos mecanismos da reação de hidrólise ácida da sílica [57]	77
Figura 4.18 - Esquema resumido dos mecanismos da reação de condensação ácida da sílica [57].....	77
Figura 4.19 - Medidas da frequência relativa do potencial zeta na suspensão de 30%p de BioS contendo 0,5%p de PAA.....	79

Figura 4.20 - Medidas da frequência relativa do potencial zeta na suspensão de 30%p de BioS contendo 0,5%p de NH ₄ PA.....	79
Figura 4.21 - Medidas da frequência relativa do potencial zeta na suspensão de 30%p de BioS contendo 0,5%p de PVA.....	80
Figura 4.22 - Medidas da frequência relativa do potencial zeta na suspensão de 30%p de BioS contendo 1,0%p de PAA.....	81
Figura 4.23 - Medidas da frequência relativa do potencial zeta na suspensão de 30%p de BioS contendo 1,0%p de NH ₄ PA.....	82
Figura 4.24 - Medidas da frequência relativa do potencial zeta na suspensão de 30%p de BioS contendo 1,0%p de PVA.....	82
Figura 4.25 - Medidas da frequência relativa do potencial zeta na suspensão de 30%p de BioS contendo 2,5%p de PAA.....	83
Figura 4.26 - Medidas da frequência relativa do potencial zeta na suspensão de 30%p de BioS contendo 2,5%p de NH ₄ PA.....	84
Figura 4.27- Medidas da frequência relativa do potencial zeta na suspensão de 30%p de BioS contendo 2,5%p de PVA.....	84
Figura 4.28- Potencial zeta médio das suspensões contendo 30,0%p de BioS com a adição de teores de 0,5, 1,0 e 2,5%p de PAA, NH ₄ PA e PVA. As barras de erro indicam o desvio padrão de três medidas.....	86
Figura 4.29 - Medidas da frequência relativa do potencial zeta na suspensão de 2,5%p de BioS contendo 0,5%p de PAA.....	87
Figura 4.30- Primeiro set de medidas da frequência relativa do potencial zeta na suspensão de 2,5%p de BioS contendo 0,5%p de NH ₄ PA	88
Figura 4.31- Segundo set de medidas da frequência relativa do potencial zeta na suspensão de 2,5%p de BioS contendo 0,5%p de NH ₄ PA.....	88
Figura 4.32- Primeiro set de medidas da frequência relativa do potencial zeta na suspensão de 2,5%p de BioS contendo 0,5%p de PVA	89
Figura 4.33- Segundo set de medidas da frequência relativa do potencial zeta na suspensão de 2,5%p de BioS contendo 0,5%p de PVA	89
Figura 4.34- Terceiro set de medidas da frequência relativa do potencial zeta na suspensão de 2,5%p de BioS contendo 0,5%p de PVA	90

Figura 4.35- Primeiro set de medidas da frequência relativa do potencial zeta na suspensão de 2,5%p de BioS contendo 1,0%p de PAA	91
Figura 4.36 - Segundo set de medidas da frequência relativa do potencial zeta na suspensão de 2,5%p de BioS contendo 1,0%p de PAA	92
Figura 4.37 - Medidas da frequência relativa do potencial zeta na suspensão de 2,5%p de BioS contendo 1,0%p de NH ₄ PA.....	93
Figura 4.38 - Medidas da frequência relativa do potencial zeta na suspensão de 2,5%p de BioS contendo 1,0%p de PVA.....	94
Figura 4.39 - Primeiro set de medidas da frequência relativa do potencial zeta na suspensão de 2,5%p de BioS contendo 2,5%p de PAA	95
Figura 4.40 - Segundo set de medidas da frequência relativa do potencial zeta na suspensão de 2,5%p de BioS contendo 2,5%p de PAA	96
Figura 4.41 - Primeiro set de medidas da frequência relativa do potencial zeta na suspensão de 2,5%p de BioS contendo 2,5%p de NH ₄ PA.. ..	96
Figura 4.42 - Segundo set de medidas da frequência relativa do potencial zeta na suspensão de 2,5%p de BioS contendo 2,5%p de NH ₄ PA.....	97
Figura 4.43 - Primeiro set de medidas da frequência relativa do potencial zeta na suspensão de 2,5%p de BioS contendo 2,5%p de PVA	97
Figura 4.44 - Segundo set de medidas da frequência relativa do potencial zeta na suspensão de 2,5%p de BioS contendo 2,5%p de PVA	98
Figura 4.45 - Potencial zeta médio das suspensões contendo 2,5%p de BioS com a adição de teores de 0,5, 1,0 e 2,5%p de PAA, NH ₄ PA e PVA. As barras de erro indicam o desvio padrão de três medidas	99
Figura 4.46 - Sedimentação da suspensão de 2,5%p de BioS com 0,5%p de PVA após a medição a análise do potencial zeta.....	100
Figura 4.47 - Sedimentação da suspensão de 2,5%p de BioS com 2,5%p de PVA após a medição a análise do potencial zeta.....	100
Figura 4.48 - Suspensão de BioS pura e suspensão de BioS contendo 1,0%p de PAA após 5 minutos de ensaio	102
Figura 4.49 - Comparação da sedimentação entre a suspensão de BioS pura e a suspensão de BioS contendo 1,0%p de PAA 6 horas após o início do ensaio	103

Figura 4.50 - Comparação qualitativa entre a suspensão pura e a suspensão contendo 1,0%p de PAA após 24 horas de ensaio em relação: ao aspecto (a) e à sedimentação (b)..... 104

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Ac	Ácido acético
ALG	Alginato
A/W	vitrocerâmica apatita/wollastonita
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CeRTEV	Centro de Pesquisa, Tecnologia e Ensino em Materiais Vítreos
DEMa	Departamento de Engenharia de Materiais
D_{méd}	Tamanho médio de partícula
DSC	Calorimetria diferencial exploratória
DTP	Distribuição de tamanho de partícula
HCA	Hidroxicarbonato de apatita
LaMaV	Laboratório de Materiais Vítreos
LMBio	Laboratório de Materiais Bioativos
LCE	Laboratório de Caracterização Estrutural
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PA	Poliacrilato
PAA	Poli(ácido acrílico)
PEI	Polieterimida
pH	Potencial hidrogeniônico
PU	Poliuretano
PVA	Poli(álcool vinílico)
PVB	Polivinilbutiral
PVP	Polivinilpirrolidona
rpm	rotações por minuto
SBF	<i>simulated body fluid</i>
S-SLS	Sinterização seletiva a laser baseada em pasta
S-3DP	Impressão tridimensional baseada em pasta
T_c	Temperatura de pico de cristalização
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_m	Temperatura de pico de fusão
T_x	Temperatura de início de cristalização

UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
USP	Universidade de São Paulo
Y-TZP	zircônia parcialmente estabilizada com ítria
3D	Tridimensional
vol%	porcentagem em volume
%p	porcentagem em peso
ξ	potencial zeta
$\xi_{\text{méd}}$	potencial zeta médio

1 INTRODUÇÃO

As suspensões à base de biovidros ou vitrocerâmicas bioativas são muito importantes tanto para a fabricação de scaffolds (enxertos sintéticos macroporosos) [1-5] quanto no recobrimento de implantes [3,6-7]. Dentre as principais técnicas de fabricação destinadas a produção de scaffolds destaca-se o método de réplica [1,8-10], o qual é muito utilizado na indústria. Além disso, as técnicas de manufatura aditiva [10,11] como impressão 3D (S-3DP) baseadas em suspensões [12] possuem cada vez mais importância para a produção de peças customizadas e com geometrias complexas. Já para a produção de coatings, a deposição eletroforética [13-15] é uma técnica bastante empregada. Apesar de apresentarem muitas diferenças entre si, essas técnicas possuem um aspecto em comum: elas utilizam suspensões à base de partículas bioativas. É possível classificar os materiais bioativos em dois grupos principais: os vidros (e as vitrocerâmicas originadas a partir destes) e as cerâmicas à base de fosfato de cálcio (como por ex.: a hidroxiapatita – HA, o fosfato tricálcico – β -TCP, entre outros). Os biovidros são materiais de grande potencial para a produção de estruturas destinadas à enxertia óssea, dada sua capacidade de ligar quimicamente de maneira rápida ao tecido ósseo e estimular sua regeneração [4,16]. Assim, o biovidro pode ser utilizado em *scaffolds* para promover a regeneração de um tecido danificado [9]. No entanto, suas baixas propriedades mecânicas (sobretudo sua baixa tenacidade à fratura) ainda são desafios a serem superados [16]. Por isso, a utilização de vitrocerâmicas bioativas está sendo cada vez mais estudada visto que elas proporcionam melhores propriedades mecânicas e tenacidade à fratura [11]. Apesar das vantagens exibidas, esses materiais geralmente apresentam bioatividade inferior se comparada aos biovidros, característica que vem sendo muito melhorada ao longo do tempo, à medida que as pesquisas para esse fim se intensificam [4].

Apesar da importância das suspensões à base de biovidros e de seu uso na indústria de biomateriais, ao pesquisar sobre o assunto é muito comum encontrar trabalhos publicados que utilizam abordagens baseadas em tentativa e erro, ou seja, que utilizam suspensões, mas que ignoram aspectos sobre a estabilidade das mesmas. Isso fica muito evidente em estudos voltados a

fabricação de scaffolds [1, 8, 17-21], por exemplo. Assim, o presente trabalho visou estabilizar as suspensões aquosas a partir do estudo de suas propriedades reológicas. As partículas utilizadas foram de Biosilicato (designado aqui como BioS), uma vitrocerâmica bioativa aplicada na regeneração óssea e em tratamentos de hipersensibilidade dentária.

A floculação de uma suspensão é um evento indesejado nas diferentes técnicas de fabricação. Na produção de scaffolds, via método da réplica, por exemplo, têm-se um comprometimento da reprodutibilidade em termos de macro- e microporosidade, da espessura das paredes e dos valores de resistência mecânica à compressão. Já no processo de deposição eletroforética uma suspensão instável propicia a obtenção de uma camada de recobrimento com espessura heterogênea. Por fim, várias técnicas de manufatura aditiva são inviabilizadas.

Para estabilizar uma suspensão é necessário que suas partículas fiquem dispersas e, conseqüentemente, menos sujeitas à aglomeração [22]. Com isso, é possível obter vários ganhos como: uso de maiores quantidades de sólidos, menores custos com a eliminação de água, bom controle dimensional dos corpos verdes, microestrutura homogênea e baixas retrações durante a secagem e a queima, e produtos finais com alta densidade e menor concentração de defeitos após a sinterização [22].

Assim, o presente estudo utilizou partículas de Biosilicato[®] (designado aqui como BioS) obtidas após diferentes etapas de moagem, as quais foram posteriormente caracterizadas quanto às suas temperaturas características, fases formadas, composição química e tamanho de partículas. A escolha do Biosilicato[®] se justificou pelo fato de se tratar de uma vitrocerâmica com propriedades comparáveis às do Bioglass[®] 45S5, o qual é o mais conhecido na literatura e considerado o padrão ouro dos biovidros.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivos gerais

O principal intuito desse trabalho foi obter suspensões aquosas estabilizadas à base do Biosilicato[®]. Para tanto, vários estudos e procedimentos importantes foram realizados. Dessa maneira, os objetivos gerais foram:

- Produção do Biosilicato[®] por meio da obtenção de frita, seguida de tratamento térmico e moagem;
- Caracterização do biovidro precursor do Biosilicato[®] por meio da técnica de calorimetria diferencial exploratória (DSC);
- Preparação das suspensões aquosas com diferentes teores em volume do Biosilicato[®];
- Medida do pH das suspensões em função do tempo e da concentração de sólidos preparadas de acordo com o volume de sólidos e do tamanho médio de partícula;
- Medidas de potencial zeta das suspensões;
- Avaliar diferentes dispersantes a partir de medidas de potencial zeta;
- Ensaios de sedimentação em buretas.

1.1.2 Objetivos específicos

Podem ser citados os seguintes objetivos específicos:

- Produção do Biosilicato e caracterização do biovidro precursor;
- Preparação e avaliação de suspensões contendo diferentes teores do Biosilicato, empregando técnicas como medidas de pH, potencial zeta e ensaio de sedimentação;
- Avaliação de tipo e teor de dispersante para a obtenção de suspensões estáveis.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Materiais bioativos

Para entender o que são materiais bioativos é necessário recorrer inicialmente à seguinte definição dada por Hench (1993) [23]: “Um material bioativo é aquele que provoca uma resposta biológica específica em sua interface, resultando na formação de uma ligação entre os tecidos e o material”. Baseado nessa definição, os vidros dotados das características mencionadas acima podem ser utilizados em várias aplicações de reparo e reconstrução de tecidos lesionados, sobretudo naqueles mais rígidos como os ossos [24].

Os vidros e as vitrocerâmicas bioativas possuem a capacidade de se ligar efetivamente ao osso humano [25] e estimular tanto a diferenciação quanto a proliferação de osteoblastos (características de um material osteoindutor) [26, 27]. Tal característica permite a esses materiais alcançarem excelentes resultados clínicos quando utilizados em quaisquer aplicações envolvendo regeneração óssea, como tratamento de lesões ou substituição óssea.

Nas últimas décadas, descobriu-se que estes materiais são capazes de estimular respostas celulares específicas a nível molecular e ativar genes que estimulem a regeneração do tecido humano [28].

Com relação aos biovidros o principal representante é o Bioglass[®] 45S5. A importância do Bioglass[®] 45S5 é justificada devido ao fato deste exibir o maior índice de bioatividade conhecido [4] e ser considerado um precursor dos demais tipos de biovidros [29]. O Bioglass[®] 45S5 apresenta a seguinte composição (% em peso): 24,5Na₂O–24,5CaO–45SiO₂–6P₂O₅ [4]. No ano de 2021, completou-se 50 anos da primeira publicação sobre o Bioglass[®] 45S5 por Larry Hench [30]. Este material já foi testado em várias aplicações clínicas, geralmente relacionadas à regeneração óssea [23]. Atualmente, ele é comercializado sob diferentes nomes, tais como: PerioGlas[®], NovaBone[®], Kinex[®], BioSphere[®] e Fibergraft[®] [4, 29, 31], entre outros.

O Bioglass[®] 45S5 também serviu como base para o desenvolvimento de novas composições de vidros bioativos à base de silicatos [32-36] e de outros tipos de vidros como os fosfatos [37, 38], os boratos [39, 40], os vidros invertidos [41, 42] (do inglês “invert glasses”), vidros com quantidade de elementos

formadores de rede inferior à quantidade de elementos modificadores de rede [4]. Atualmente, há uma vasta literatura comprovando inúmeras propriedades positivas dos vidros bioativos para a regeneração tanto de tecidos duros (osso) quanto de tecidos moles (pele e cartilagem). Entre estas propriedades podemos destacar:

- Osteocondução e osteoindução [9], ou seja, capacidade de estimular a proliferação de células ósseas;
- Potencial angiogênico [27], ou seja, o material consegue estimular a formação de vasos sanguíneos;
- Capacidade de estimular a proliferação celular de fibroblastos e a produção de colágeno [43];
- Propriedades bactericidas [44-47];
- Propriedades hemostáticas (diminui o sangramento local).

Apesar de os vidros bioativos exibirem excelentes propriedades bioativas sua baixa resistência mecânica e tenacidade à fratura limita suas aplicações. Diante deste contexto, as vitrocerâmicas bioativas foram desenvolvidas de maneira a obter melhor desempenho mecânico. Por outro lado, cabe ressaltar que esses materiais geralmente apresentam uma bioatividade significativamente mais baixa que os vidros bioativos [4].

2.2 Vitrocerâmicas bioativas

As vitrocerâmicas podem ser definidas como materiais policristalinos produzidos por meio da cristalização controlada de vidros, sendo compostas por cristais orientados aleatoriamente e apresentando também algum teor de vidro residual (geralmente entre 2 e 5%) e baixa porosidade [48]. De acordo com Barsoum (2003) [48], de maneira geral, primeiramente os precursores do vidro e os agentes nucleantes são misturados e fundidos. Em seguida, a taxa de resfriamento é controlada para ser rápida o suficiente para evitar a cristalização, permitindo a formação do vidro. Na etapa seguinte, o vidro produzido é submetido a tratamentos térmicos para se alcançar uma elevada taxa de

nucleação. Por fim, a temperatura é elevada para promover o crescimento dos cristais e, uma vez alcançada a microestrutura desejada, os corpos são resfriados [48]. Na Figura 2.1 a seguir, pode ser observado ciclo de temperatura ao longo do tempo para a obtenção de uma vitrocerâmica.

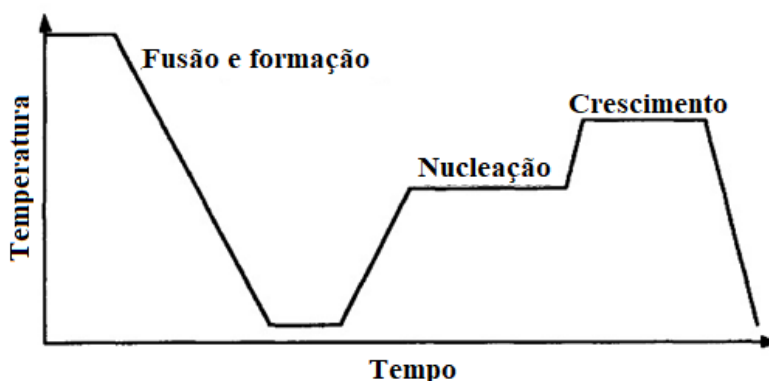


Figura 2.1 – Ciclo de temperatura versus tempo para cristalização controlada de uma vitrocerâmica. Adaptado de [48].

De acordo com Crovace et al. [4] as três vitrocerâmicas bioativas comerciais mais conhecidas são Ceravital[®], Bioverit[®] e A/W Cerabone[®], todas elas desenvolvidas no final da década de 1980 por Kokubo. Ainda, destaca-se que [4, 49]:

- O Ceravital[®] é uma vitrocerâmica composta por uma fase vítrea e por cristais de devitrita e apatita, cuja principal aplicação se dá na substituição de ossículos do ouvido médio;
- O Bioverit[®] é composto tanto pela fase vítrea quanto por cristais de apatita e mica, sendo aplicados especialmente na área ortopédica;
- O A/W Cerabone[®] é composta por uma matriz de apatita reforçada com cristais de wollastonita em forma de agulha, constituindo a vitrocerâmica de maior tenacidade à fratura, aplicada na substituição da crista óssea ilíaca.

2.3 Biosilicato® (BioS)

A partir da década de 1990 vários pesquisadores buscaram produzir materiais que pudessem combinar a alta bioatividade exibida pelo Bioglass® 45S5 com a alta resistência mecânica e a tenacidade à fratura exibida pelas vitrocerâmicas. Isso foi feito por meio da cristalização controlada de vidros bioativos e, com o passar dos anos, melhores resultados em termos de bioatividade *in vitro* e de propriedades mecânicas foram sendo obtidos. A esse respeito podem ser citados os trabalhos realizados por [50, 51] e a patente de [52]. Estes e outros trabalhos serviram de base para o desenvolvimento do Biosilicato®, uma vitrocerâmica totalmente cristalina que possui a seguinte composição (% em peso): 23.75Na₂O–23.75CaO–48.5SiO₂–4P₂O₅. Para a obtenção do Biosilicato®, o vidro precursor pode ser submetido a tratamentos térmicos simples ou duplos, podendo formar uma ou duas fases cristalinas de acordo com seu projeto: o silicato de sódio-cálcio (Na₂CaSi₂O₆) e o difosfato de sódio-cálcio (NaCaPO₄).

Uma propriedade importante apresentada pelo Biosilicato® é a sua boa usinabilidade. Tal propriedade torna o material fácil de ser cortado e perfurado, o que permite sua utilização como implantes com diferentes formatos para aplicações específicas. Segundo Crovace et al. [4], desde o seu desenvolvimento, o Biosilicato® já foi avaliado em diversas situações e em uma série de estudos *in vitro* e *in vivo* que demonstraram sua eficiência em tratamentos envolvendo regeneração óssea e hipersensibilidade dentária. De todas as investigações envolvendo o Biosilicato® também constataram que este material possui características importantes para a regeneração do tecido ósseo como: alta bioatividade, osteocondutividade, osteoindução, propriedades antibacterianas, ausência de citotoxicidade e de genotoxicidade. Além disso, o Biosilicato® exibe propriedades comparáveis às do Bioglass® 45S5, o que faz dele um biomaterial versátil e multiuso [4].

Uma aplicação importante do Biosilicato® pode ser observada no estudo realizado por [2]. Nesse trabalho, foi mostrado que pós de Biosilicato® (com tamanho médio de partícula de 3 µm) podem ser dispersos em um meio de líquido à base de álcool isopropílico na presença de polivinilbutiral (PVB), sendo

40%, 57% e 3%, as respectivas concentrações em peso. A suspensão resultante pôde ser aplicada em uma espuma polimérica de poliuretano (PU) para a produção de *scaffolds* via método de réplica.

2.4 Principais mecanismos de estabilização de suspensões

Apesar dos bons resultados obtidos no trabalho de Crovace *et al.* (2010) [2] em termos de macroporosidade, a estabilidade da suspensão aquosa à base de partículas de Biosilicato não foi estudada. O uso de isopropanol anidro, embora supostamente minimize a liberação de íons durante o processo, causa o inchamento da espuma de poliuretano que resulta em uma abertura média maior da célula, deixando os *scaffolds* extremamente frágeis.

Do ponto de vista industrial, independentemente do processo, a utilização de meios alcoólicos como o etanol ou o isopropanol é indesejada, pois além da questão do maior custo, são líquidos voláteis e de alta inflamabilidade. A utilização de água como meio líquido apresenta vantagens evidentes.

Entretanto, ao entrarem em contato com meios aquosos, os biovidros (e também as vitrocerâmicas bioativas) sofrem um rápido processo de dissolução, que inicia-se com a liberação de íons alcalinos e alcalinos terrosos. É este processo de dissolução, inclusive, o responsável pela bioatividade observada nestes materiais. Esse processo pode ser longo. No estudo de Stábile *et al.* (2016) [53], por exemplo, houve uma perda considerável de peso (37%p) mesmo após 3 dias de imersão de 45S5 em solução aquosa, o que indicou que o processo ainda ocorria. Assim, o processo contínuo de dissolução torna a estabilização de suspensões aquosas à base de vidros (ou vitrocerâmicas) bioativos um grande desafio.

A utilização de uma suspensão instável apresenta uma série de desvantagens. Como exemplo, é possível citar a falta de reprodutibilidade durante a fabricação de *scaffolds* pelo método da réplica em termos de macro- e microporosidade, assim como da espessura de parede (ou “trabéculas”). Isto gera uma grande dispersão nos valores de resistência mecânica à compressão. Além disso, uma suspensão instável inviabiliza o uso de várias técnicas de

manufatura aditiva, como por ex., a técnica de *robocasting*. Até mesmo o processo de deposição eletroforética é afetado, pois a obtenção de uma camada de recobrimento com espessura homogênea depende da estabilização da suspensão.

Por outro lado, as suspensões dispersas são homogêneas e estáveis, em virtude de suas partículas individualizadas que são menos susceptíveis à aglomeração [22]. Esse tipo de suspensão também permite o uso de maiores quantidades de sólidos e menores custos nas etapas de eliminação da água [22]. Ainda, de acordo com [22], é possível se ter um bom controle dimensional dos corpos verdes produzidos em função da alta densidade, microestrutura homogênea e baixas retrações durante a secagem e a queima, proporcionados pelo o bom empacotamento nessas suspensões. Com isso, é possível obter produtos com alta densidade e menor concentração de defeitos após a sinterização [22].

Para obter suspensões dispersas e estáveis, é necessário a inserção de forças repulsivas que superem as forças atrativas do tipo de van der Waals entre as partículas. Existem três diferentes mecanismos responsáveis por originar essas forças repulsivas, serão abordados detalhadamente a seguir [22].

O mecanismo eletrostático baseia-se na geração de cargas elétricas resultantes da interação da superfície da partícula com o meio líquido de dispersão. O primeiro aspecto relevante é que a presença de ligações incompletas nas superfícies das partículas favorece à uma reação entre as mesmas com os íons presentes no líquido circundante. Além disso, a superfície da partícula possui um potencial elétrico que atrai os íons de carga contrária (denominados contra-íons) presentes na solução. Parte desses “contra-íons” são adsorvidos na superfície da partícula, gerando a chamada camada de Stern. Essa camada repele os outros contra-ions atraídos pela partícula que ficam dispersos em torno da mesma. Além disso, a camada de Stern atrai os chamados co-íons. No entanto, eles são repelidos pela partícula que possui mesma carga ficando também dispersos ao redor da mesma. Os contra-íons e co-íons ficam fracamente ligados à partícula, circundando a mesma e formam a camada difusa. A união da camada difusa com a camada de Stern é conhecida

como “dupla camada” e a concentração de contra-íons decai gradualmente. Assim, o potencial vai diminuindo gradativamente até que atinja o valor referente à neutralidade do meio líquido [54, 55]. Os contra-íons e co-íons bem, como as camadas formadas ao redor da partícula, podem ser melhor observados na Figura 2.2, a seguir:

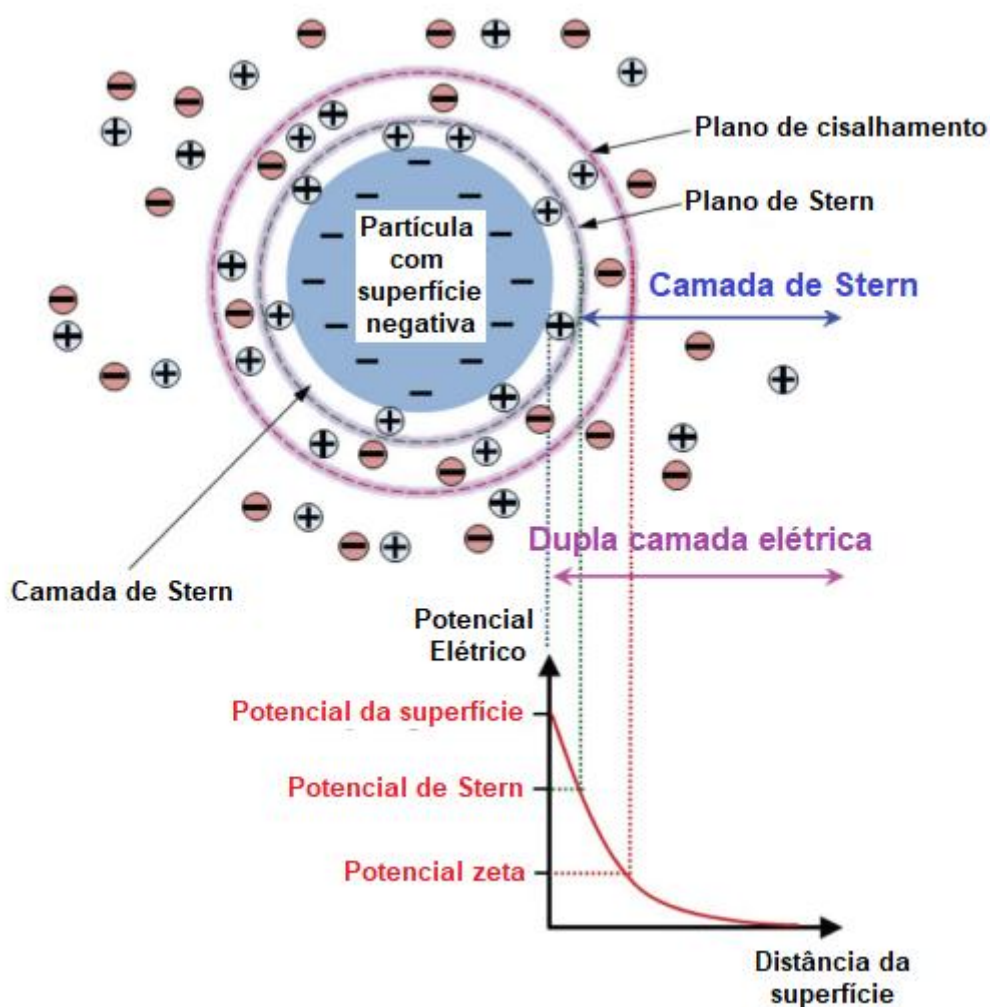


Figura 2.2 – Representação da dupla camada de Stern. Imagem adaptada da referência [56].

Na estabilização eletrostática, um parâmetro muito importante é o potencial zeta (ξ). O potencial zeta se refere ao potencial elétrico no plano de cisalhamento, isto é, na fronteira entre a camada de Stern e a camada difusa. Esse potencial não é medido diretamente nos equipamentos. Ele é obtido

observando a velocidade das partículas da suspensão (mobilidade eletroforética) ao serem submetidas a um campo elétrico e utilizando a aproximação de Smoluchowski [57]. Nesse sentido, pode-se dizer que o pH da solução é uma variável extremamente importante, uma vez que ele pode contribuir para a redução das forças de repulsão. O efeito disso é a diminuição do potencial elétrico na camada difusa. Portanto, é indesejável que o potencial zeta atinja um valor nulo uma vez que, nesse caso, as forças repulsivas entre as partículas passam a ser insignificantes. O resultado disso é o favorecimento de choques entre as partículas e a posterior aglomeração. O valor de pH onde o potencial zeta é nulo é chamado ponto isoelétrico. Logo, faixas de pH próximas ao ponto isoelétrico devem ser evitadas quando se tem a finalidade de obter suspensões mais dispersas e estáveis [58].

O mecanismo de estabilização estérico, por sua vez, baseia-se na presença de polímeros que não liberam cargas quando em solução de cadeia longa adsorvidos na superfície das partículas da suspensão. A presença desses polímeros constitui um impedimento físico para aproximação entre as partículas a uma distância que permitiria a atuação das forças de van der Waals. Para que um polímero possa agir adequadamente como um estabilizador estérico, é importante que sua cadeia possua determinadas características. Primeiramente, é importante que haja uma certa afinidade entre parte da cadeia do polímero com a superfície da partícula (permitindo o recobrimento total da superfície da partícula). Além disso, outra parte da cadeia do polímero deve ter afinidade com o solvente para que a conformação da cadeia seja mais estendida e, assim, proporcionar a cadeia adsorvida apresente uma espessura superior à distância em que as forças de van der Waals sejam significativas.

Como a cadeia do polímero utilizado deve possuir partes com diferentes características (uma que tenha afinidade com a partícula e outra com o solvente), faz-se necessária a utilização de copolímeros, ou seja, polímeros que apresentem segmentos de dois tipos diferentes de polímero. É necessário ressaltar que cadeias poliméricas muito longas podem ser adsorvidas na superfície de partículas vizinhas, causando o efeito de “bridging”. Esse efeito é

indesejado visto que ele leva a aglomeração das partículas. Na figura 2.3 há uma representação de duas partículas coloidais estabilizadas estericamente.

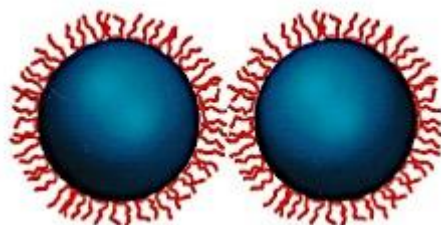


Figura 2.3 – Representação de coloides estabilizados estericamente [59].

O mecanismo de estabilização eletrostérico, por fim, se refere à adsorção de moléculas com grupos ionizáveis (polieletrólitos) na superfície das partículas. Nesse mecanismo então, há tanto o efeito eletrostático decorrente da ionização do polieletrólito e a liberação de íons, quanto o efeito estérico gerado pela presença de uma cadeia polimérica. Com relação aos polieletrólitos utilizados, como eles apresentam caráter iônico, a maioria deles é solúvel em água. Esses polieletrólitos quando ionizados podem adquirir cargas negativas (polieletrólitos aniônicos) ou cargas positivas (polieletrólitos catiônicos). Assim a carga do polieletrólito irá influenciar diretamente na carga da partícula e os íons liberados irão levar a uma alteração da dependência da carga da partícula com o pH da solução. Nesse caso, parâmetros muito importantes como o ponto isoelétrico serão diferentes se forem consideradas outras situações onde o polieletrólito não está presente. Além disso, as interações eletrostáticas entre as partículas farão com que a adsorção não ocorra com a mesma afinidade.

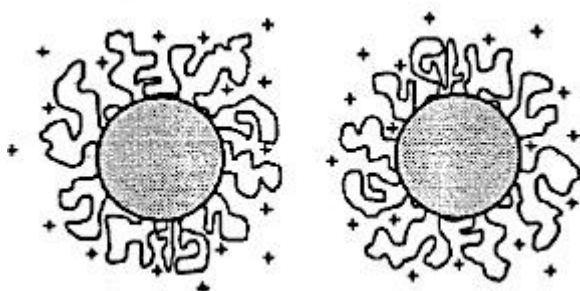


Figura 2.4 – Representação de coloides estabilizados eletrostericamente [60].

2.5 Estado da arte na estabilização de suspensões à base de biovidros

Devido à grande escassez na literatura de estudos sobre a estabilização de suspensões aquosas à base de partículas de Biosilicato® ou de outras vitrocerâmicas bioativas, decidiu-se por efetuar a busca de investigações voltadas a estabilização de suspensões contendo partículas de biovidros. Apenas cinco estudos foram encontrados sobre o tema e dos quais dois se tratavam de suspensões não aquosas [5, 15]. Além disso, dois estudos reportaram o uso de suspensões totalmente aquosas [53, 61] e um outro [14], empregou uma suspensão mista, constituída por água e etanol onde foram dispersas partículas do biovidro 45S5. Esse último juntamente com os dois estudos que abordaram suspensões aquosas são detalhados a seguir.

León *et al.* (2015) [61], prepararam suspensões aquosas concentradas contendo 0,17%p de zircônia parcialmente estabilizada com ítria (Y-TZP) e de um biovidro (designado por 64S) com a seguinte composição molar: 64% de SiO₂, 26% de CaO e 10% de P₂O₅. O biovidro apresentou uma distribuição de tamanho de partículas estreita, com tamanhos variando entre 1 µm e 13 µm, enquanto as partículas do Y-TZP possuíam uma distribuição bimodal, com tamanhos de partículas entre 0,05 µm e 1,5 µm. Foram avaliadas suspensões com dois teores diferentes do biovidro 64S: 5%p (10,5 vol%) e 10%p (19,9 vol%). e elas foram comparadas com uma composição de referência contendo apenas 0,30%p (0,05 vol%) de Y-TZP. O poliacrilato de amônio (NH₄PA) foi utilizado como dispersante e o pH das três suspensões foi ajustado por meio de adições de HCl e NH₄OH. Após fixar o valor do pH em 9, o teor ótimo de NH₄PA em cada suspensão foi determinado por meio de testes de viscosidade, sendo obtido 0,20%p, 0,52%p e 0,38%p deste dispersante para as suspensões contendo Y-TZP, 5% e 10% de 64S, respectivamente.

Sobre o comportamento do pH, o mesmo foi medido para a concentração de 0 a 3,95 g/ml (35 vol% de sólidos). A medida do pH iniciou-se em 7,3 e cresceu rapidamente com a adição de 0,5 g/ml de mistura de Y-TZP-64S à água (contendo a quantidade ótima de NH₄PA). Os valores atingidos foram de 8,8 e 8,9 para as suspensões com 5%p e 10%p de 64S, respectivamente. Já para o teor de sólidos de 1,5 g/ml, a saturação foi atingida rapidamente nos valores de

pH de 9,0 e 9,1 (Figura 2.5), para as suspensões com 5%p e 10%p de 64S, respectivamente.

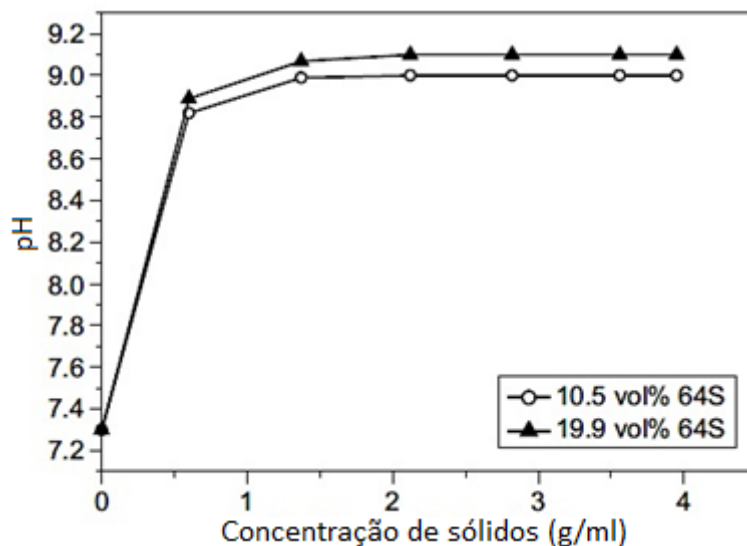


Figura 2.5 – pH em função da concentração de sólidos para suspensões de Y-TZP-64S contendo a quantidade ideal de NH_4PA . Adaptado de [61].

Utilizando os teores ótimos de NH_4PA , também foi possível obter a curva do potencial zeta em função do pH para cada uma das suspensões, como indicado na Figura 2.6. Nesse caso, os pontos isoelétricos para as suspensões com 5%p e 10%p de 64S (recebendo a adição de NH_4PA) ocorreu em valores de pH inferiores a 2. Além disso, o aumento do teor do biovidro 64S levou à redução da magnitude do potencial zeta negativo na faixa de pH entre 2 e 10,5.

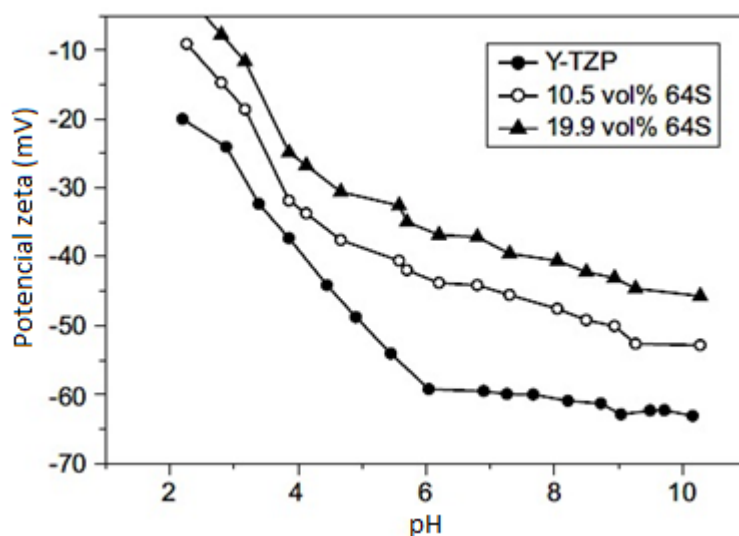


Figura 2.6 – Potencial zeta em função do pH para suspensões de 0,24%p de Y-TZP, 5%p de 64S e 10%p de 64S contendo as quantidades ideais de NH_4PA de 0,20%p, 0,52%p e de 0,38%p, respectivamente. Adaptado de [61].

O estudo de León *et al.* (2015) [61] utilizou suspensões concentradas com 5,0 e 10%p de 64S. No entanto, juntamente com o biovidro havia também 0,30%p de Y-TZP. Além disso, o 64S é um biovidro que contém um alto teor de SiO_2 (64%) apresentando também 31% de Ca e 5% de P, composição bem diferente do 45S5 e do Biosilicato[®]. Devido à ausência de Na, o biovidro 64S é menos solúvel em meios aquosos, liberando poucos íons ao ser imerso nesse meio.

Já no estudo de Stábile *et al.* (2016) [53], suspensões aquosas à base de partículas de Bioglass[®] 45S5 foram utilizadas para o recobrimento de *scaffolds* de ZrO_2 . A composição dos pós de Bioglass[®] 45S5 foi de 45% de SiO_2 , 24,5% de CaO, 24,5% de Na_2O , 6% de P_2O_5 (em porcentagem de peso). Já distribuição de tamanho de partículas apresentou $D_{50} = 5 \mu\text{m}$, e $D_{95} < 10 \mu\text{m}$. Assim como no estudo mencionado anteriormente, o poliácido de amônio (NH_4PA) foi utilizado como dispersante. Cabe aqui a consideração de que apesar da proposta do estudo de Stábile *et al.* (2016) [53] ter sido estudar suspensões concentradas, a medição do potencial zeta foi realizada em suspensões diluídas contendo 0,05% vol. (0,13%p) de 45S5.

Sobre as análises feitas, primeiramente foi estudado o comportamento de dissolução, medindo-se o pH da suspensão com 20%p de 45S5 em função do tempo de imersão. Assim, ao adicionar 20%p de 45S5 à uma suspensão aquosa, o pH variou de 7,7 para 11,6 (Figura 2.7). Esse evento ocorreu de forma muito rápida, assim como a saturação do pH (em um valor um pouco superior) após a adição do biovidro ao meio aquoso. Além disso, a suspensão sofreu uma perda considerável de peso (37%p) após imersão de 45S5 em solução aquosa por 3 dias. Isso, de acordo com o próprio estudo foi devido à alta capacidade de troca iônica.

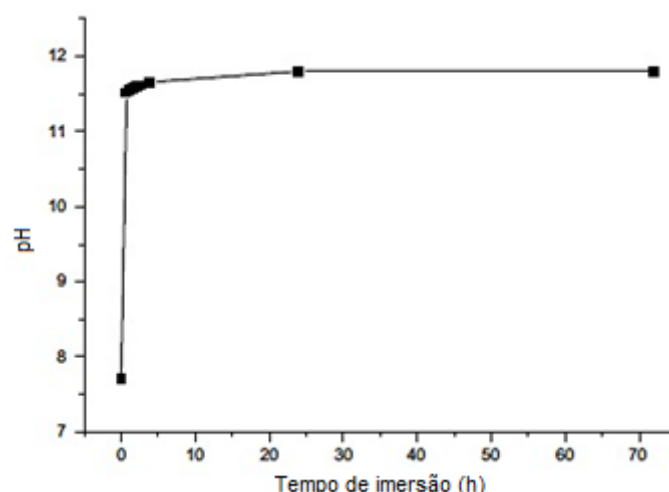


Figura 2.7 – Curva pH em função do tempo de imersão para suspensões contendo 20%p de Bioglass® 45S5. Adaptado de [53].

Outro efeito estudado foi o da presença de 0,20% em peso de NH_4PA no valor de ξ da suspensão aquosa com 0,13%p de Bioglass® 45S5 nas faixas de pH de 6,0 a 10,5 [53]. O ajuste do pH foi feito utilizando-se soluções de HCl e NH_4OH . O ponto isoelétrico ocorreu a 6,8 (pH na suspensão sem dispersante); a presença do dispersante modificou ξ para valores inferiores a -10 mV, que diminuiriam ainda mais conforme o valor do pH aumentava, como indicado na Figura 2.8.

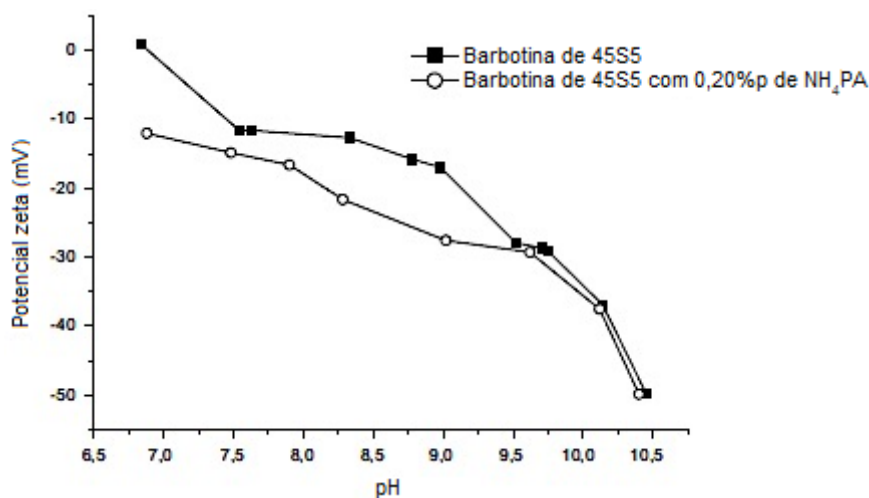


Figura 2.8 – Variação do potencial zeta para suspensões de 45S5 (0,13%p), utilizando teores de NH₄PA de 0 e 0,20%p. Adaptado de [53].

O pH também foi analisado em função do teor de sólidos. Nesse caso, o pH de suspensões contendo 0,20%p de NH₄PA foi observado para a faixa de 0 a 30%p de 45S5 [53]. Nessa análise, foi observado que a adição de 0,25 g/ml do vidro (que correspondeu a 20%p de 45S5, Figura 2.9) levou a um aumento do pH de 7,7 para 11,5. Em seguida, o pH aumentou a uma taxa menor até o teor de sólidos chegar a 0,8 g/ml (30%p de 45S5), visto que a inclinação inferior da curva pH *versus* conteúdo sólido foi menor.

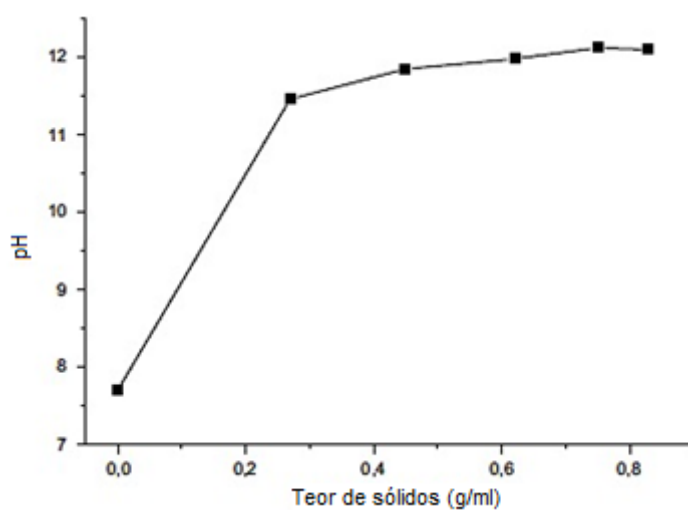


Figura 2.9 – Curva da variação do pH em função do conteúdo sólido suspensões contendo 0,20% em peso de NH₄PA. Adaptado de [53].

O estudo de Stábile *et al.* (2016) [53] utilizou suspensões bastante diluídas na avaliação do potencial zeta (0,13%p de 45S5).

O terceiro trabalho realizado por Cabanas-Polo e Boccaccini (2015) [14] teve como intuito estudar suspensões à base de partículas de Bioglass® 45S5 dispersas em uma mistura de água e etanol. O tamanho médio de partículas utilizado foi de 2,0 μm e as mesmas apresentavam morfologia facetada e irregular. Além disso, diferentes dispersantes poliméricos foram utilizados para estabilizar a suspensão e proporcionar revestimentos homogêneos e reproduzíveis para serem aplicados na deposição eletroforética. A influência desses dispersantes foi estudada a partir da medição do ζ .

Primeiramente, foi estudada a influência do etanol no potencial zeta da suspensão (Figura 2.10). Nessa análise, os autores [14] constataram que em teores inferiores a 40%vol. de etanol, o potencial zeta medido foi negativo e a superfície das partículas encontravam-se negativamente carregada. Já em teores acima de 40%vol. de etanol, os valores de potencial zeta se aproximaram de zero, levando à desestabilização da suspensão. A concentração do Bioglass 45S5 foi de 0,1g/L (aproximadamente 0,01%p).

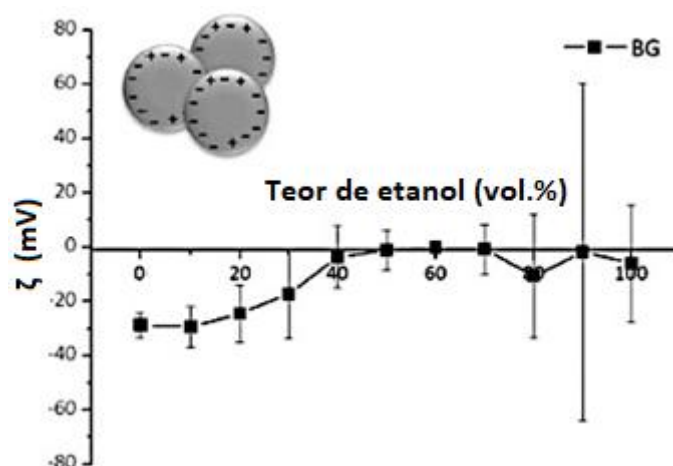


Figura 2.10 – Potencial zeta em função do teor de etanol na mistura água-etanol, na qual as partículas de Bioglass® 45S5, na concentração de 0,01%p, foram dispersas. Adaptado de [14].

Para analisar o efeito dos dispersantes poliméricos nos valores de potencial zeta da suspensão à base de Bioglass® 45S5, foi utilizada como

solvente uma mistura de água com 20 vol% de etanol. A concentração do Bioglass 45S5 foi de aproximadamente 0,01%p e o teor de polímero variou entre 0 a 20% em peso em relação ao conteúdo do biovidro. No entanto, os teores mencionados mais adiante serão em relação à suspensão, para mostrar que eles apresentam valores muito baixos em comparação aos teores de polímeros utilizados nos outros estudos e no presente trabalho. Nesse sentido, a faixa do teor de polímeros em relação a suspensão vai de 0 a 0,002%p.

As soluções contendo os dispersantes tiveram seu pH regulado por meio do NH_3 e do CH_3COOH , e os primeiros dispersantes utilizados foram os polímeros catiônicos. Os polímeros usados foram a quitosana (CHT), a polivinilpirrolidona – com e sem a adição de ácido acético (PVP e PVP-Ac) e a polieterimida com ácido acético (PEI-Ac). Na presença desses polímeros foram avaliados os valores do potencial zeta, ou seja, os efeitos da reação da carga positiva liberada por esses polímeros com as superfícies das partículas de biovidro carregadas negativamente. A adição de 0,0005%p de quitosana levou o ξ de -30 mV (solução com ausência de polímero) para -10 mV. Já para adições maiores, o deslocamento do ξ foi maior, atingindo um pico de 60 mV para teores em torno de 10%p. Já a PVP, apesar de interagir com as partículas do biovidro, não promoveu a estabilização da suspensão. A adição de 0,00005%p de PVP levou a um ξ de -18 mV, diminuindo o valor absoluto do mesmo (em relação ao valor inicial para a suspensão sem dispersante); o aumento do teor de PVP não alterou o valor do potencial zeta. O uso de PVP combinado com ácido acético (PVP-Ac) deslocou o potencial zeta para valores negativos e forneceu valores mais baixos (em módulo) para baixos teores de PVP. O PEI preparado na presença de ácido acético, por fim, diminuiu ξ para valores muito próximos a zero (quando adicionados em teores de até 0,0005%p). Em teores superiores a 0,0005%p, ξ se tornou positivo. Já em teores superiores a 0,001%p, pode ser observado (Figura 2.11) um platô que sugere que foi atingido um ponto de saturação na superfície do biovidro.

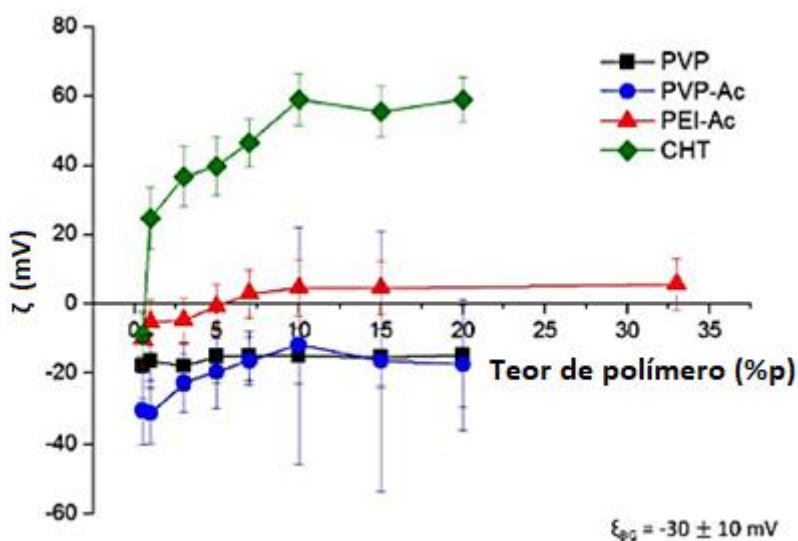


Figura 2.11 – Efeito dos polímeros catiônicos no potencial zeta das suspensões com 0,1g/L (aproximadamente 0,01%p) de Bioglass® 45S5 dispersos em uma mistura de água e 20%vol de etanol, com o teor de polímero variando de 0 a 0,002%p em relação à suspensão. Adaptado de [14].

Também foram estudados os efeitos de polímeros aniônicos como alginato (ALG) e poliácido acrílico (PAA), e o álcool polivinílico (PVA) que é um polímero neutro (Figura 2.13). Ao contrário do que poderia se supor inicialmente, as partículas do Bioglass® 45S5 interagiram eletrostaticamente com os polímeros aniônicos. O potencial zeta, inicialmente de -30 mV (sem a adição de polímero), foi reduzido para -40 mV e -45 mV com teores de alginato de 0,0001% e 0,002%p, respectivamente. Já a adição de 0,00005% e 0,002%p de PAA levou à redução de ξ para -40 mV e para -65 mV, respectivamente. Assim, o estudo constatou que as cadeias dos polímeros carregadas negativamente podem interagir com regiões positivas das partículas do biovidro e, conseqüentemente, levar à estabilidade da suspensão. Já com relação ao PVA, a adição de 0,0001%p, causou a redução valor absoluto de ξ e, portanto, a desestabilização da suspensão. De acordo com o estudo, esse evento não era o esperado visto que o PVA é polímero neutro. No entanto, constatou-se que as cadeias de PVA ficaram livres na solução e ocuparam um espaço entre as partículas do biovidro.

Isso levou a uma maior proximidade entre as partículas e, conseqüentemente, na redução do valor absoluto do potencial zeta e da estabilidade coloidal.

Podemos resumir o importante trabalho de Cabanas-Polo e Boccaccini (2015) [14] da seguinte forma:

- O PVP não interagiu efetivamente com as partículas do biovidro em função do impedimento estérico;
- O PEI e a quitosana foram adsorvidos nas superfícies das partículas de biovidro, algo inferido pelo potencial zeta medido;
- O PAA e o alginato aniônicos levaram à estabilização da suspensão através da adsorção dos mesmos nas regiões de carga positiva das partículas de biovidro;
- O PVA não apresentou nenhuma interação física ou química com as partículas de biovidro, levando à desestabilização da suspensão.

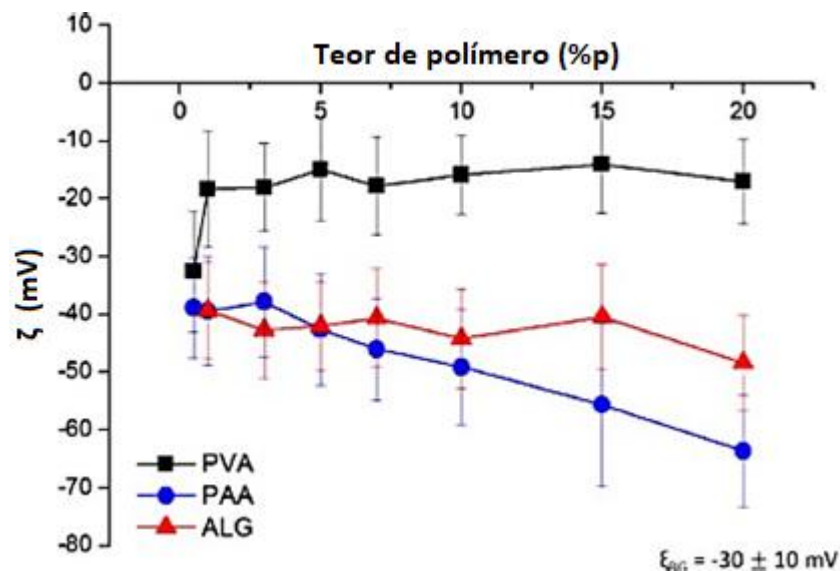


Figura 2.12 – Efeito dos polímeros aniônicos e do polímero neutro no potencial zeta das suspensões com 0,1g/L (aproximadamente 0,01%p) de Bioglass® 45S5 dispersos em uma mistura de água e 20%vol de etanol com o teor de polímero variando de 0 a 0,002%p em relação à suspensão. Adaptado de [14].

Cabanas-Polo e Boccaccini (2015) [14], avaliaram o potencial zeta de suspensões bastante diluídas com concentração de sólidos. Essas suspensões apresentavam teores de 45S5 em torno de 0,01%p de 45S5.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Fusão do vidro precursor do BioS

As suspensões aquosas a serem produzidas foram à base de pós BioS. Logo, o primeiro passo foi produzir o vidro precursor do BioS por meio da fusão. Os procedimentos utilizados para a fusão foram os mesmos utilizados no trabalho de Crovace (2009) [16]. Inicialmente, os seguintes reagentes foram submetidos à secagem em uma estufa a 125°C, durante aproximadamente 24h: carbonato de sódio (Na_2CO_3 – PA Sigma Aldrich), carbonato de cálcio (CaCO_3 , - PA Sigma Aldrich), fosfato dibásico de sódio (Na_2HPO_4 , PA Sigma Aldrich) e sílica (SiO_2 - PA Santa Rosa).

Em seguida, esses reagentes foram pesados em uma balança analítica de precisão modelo AX204, Mettler Toledo, visando obter as seguintes massas: 103,94 g de Na_2CO_3 , 128,44 g de CaCO_3 , 24,02 g de Na_2HPO_4 e 145,78 g de SiO_2 . Estes materiais foram misturados em um girador de jarros a 200 rpm por 1 hora, de forma a garantir uma boa homogeneização e evitar qualquer tipo de segregação na mistura. A mistura foi então fundida em um cadinho de platina, utilizando-se um forno elétrico DT-33-RS-812-C, localizado no Laboratório de Materiais Vítreos (LaMaV).

A temperatura inicial do forno era de 1000°C, sendo a mesma elevada para 1400°C. Após atingir essa temperatura, o cadinho contendo a mistura permaneceu no interior do forno durante 40 minutos. Ao completar esse período, o vidro fundido foi vazado (Figura 3.1), e recolhido voltando em seguida para o forno para ser fundido novamente durante 40 minutos. Esse procedimento foi repetido mais duas vezes sendo que após o vazamento seguinte, o vidro voltou para o forno para ser refundido a 1400°C, dessa vez durante 3 horas.

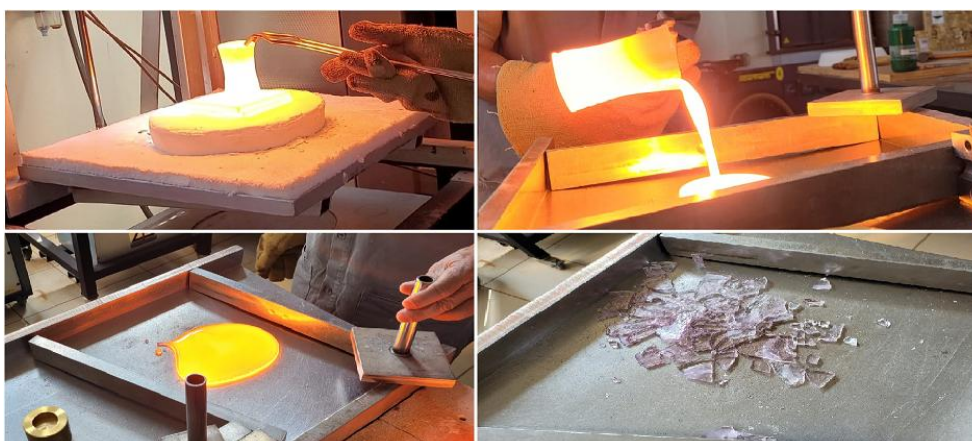


Figura 3.1 – Procedimento de refusão para a produção do vidro precursor do BioS.

Após esse período, o material fundido foi vertido em água (Figura 3.2) para obtenção de frita (partículas > 0,5 mm), cuja finalidade é facilitar a etapa posterior de moagem. Posteriormente, a frita foi lavada com álcool isopropílico anidro de 99% (P.A.-A.C.S. - Synth) para interromper as reações superficiais entre a mesma e a água e, em seguida, seca em estufa a 100°C por 24h.



Figura 3.2 – Procedimento de obtenção de frita de BioS.

Uma vez produzida, a frita do BioS vítreo (Figura 3.3), foi preparada para a caracterização por meio da técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC).

Para isto foi efetuada a moagem do material, seguida de trituração em um almofariz com pistilo até se obter um pó passante a uma peneira de 9 mesh.



Figura 3.3 – Vidro precursor do Biosilicato® (BioS vítreo).

3.2 Caracterização do biovidro obtido (DSC)

O BioS vítreo (Figura 3.3) foi então submetido ao ensaio de calorimetria diferencial de varredura (DSC) com a finalidade de determinar as temperaturas características, tais como: T_g (Temperatura de transição vítrea), T_x (Temperatura de início de cristalização), T_c (Temperatura de pico de cristalização) e T_m (Temperatura de pico de fusão). Foi utilizado um equipamento DSC 404 (NETZSCH), sendo que 0,0319g da amostra foi colocada no interior de um cadinho de platina (Figura 3.4). As condições do experimento foram as seguintes: atmosfera de ar, taxa de aquecimento de 10°C/min, taxa de resfriamento de 50°C/min e temperatura final de operação de 1300°C. O software NETZSCH Proteus Thermal Analysis foi utilizado para registrar os dados.



Figura 3.4 – Cadinho contendo amostra de BioS (após o ensaio), utilizado no ensaio de calorimetria diferencial de varredura.

3.3 Tratamento térmico de cristalização

Uma parte do BioS vítreo produzido foi submetida ao tratamento térmico de cristalização para a produção do Biosilicato[®] (BioS). A temperatura inicial foi de 30°C, sendo empregada uma taxa de aquecimento de 5°C/min até a temperatura de 800°C e permanecendo por 3 horas na mesma; o resfriamento ocorreu logo em seguida, gerando assim o BioS. Nesse tratamento térmico foi utilizado um cadinho AZS e um forno mufla EDG 3P-S. Ao término do tratamento térmico foi possível obter o Biosilicato[®] (Figura 3.5).



Figura 3.5 – Biosilicato[®] (BioS) produzido.

3.4 Moagem

Nesse trabalho o BioS passou por um processo de moagem de forma a se obter um pó com distribuição de tamanho de partículas inferior a 5 μm para, posteriormente produzir diferentes suspensões e estabilizá-las com base no estudo de suas propriedades reológicas. Assim, os pós de BioS foram submetidos a três etapas de moagem. As duas primeiras etapas foram moagens micrométricas onde a primeira foi realizada a seco e a segunda a úmido. Ambas foram realizadas em um moinho planetário da *Fritsch* modelo *pulverisette 6*, utilizando um jarro de ágata envolvido por aço inoxidável, contendo em seu interior esferas do mesmo material e o pó a ser moído.

Na primeira etapa, a moagem a seco foi realizada a 500 rpm durante 30 minutos (6 ciclos de 5 minutos cada um). Foram utilizados diferentes tamanhos de meios de moagem para reduzir o tamanho das partículas gradativamente. Os meios de moagem foram esferas de ágata utilizados da seguinte maneira:

- Fase 1: 3 esferas de 30 mm de diâmetro;
- Fase 2: 10 esferas de 20 mm de diâmetro;
- Fase 3: 81 esferas de 10 mm de diâmetro.

Após a moagem à seco com 81 esferas de 10 mm de diâmetro foi produzida a Amostra 1 de BioS (Figura 3.6) que foi a primeira a ser submetida à análise de distribuição de tamanho de partículas (DTP).



Figura 3.6 – Amostras 1 de BioS produzida após a moagem à seco.

Foram realizadas mais duas etapas para outras amostras que posteriormente foram submetidas a análise de DTP com intuito de obter resultados mais próximos do desejado, a saber, um tamanho médio de 1 μm e uma distribuição monomodal inferior a 5 μm .

A segunda etapa de moagem que ocorreu a úmido (usando álcool isopropílico anidro de 99%). Os meios de moagem, por sua vez, foram 162 esferas de ágata de 10 mm de diâmetro. Conforme já mencionado as demais condições de moagem como o moinho utilizado e a rotação empregados foram as mesmas que na etapa anterior. As amostras de BioS produzidas foram nomeadas como Amostras 2, 3, 4, 5, 6 e 7. É importante ressaltar que terminada a moagem à úmido propriamente dita, a suspensão contendo BioS disperso em álcool isopropílico anidro de 99% foi levada para uma estufa para passar pela secagem, proporcionando a obtenção do pó. A secagem foi feita na temperatura de 100°C durante aproximadamente 24 horas.



Figura 3.7 – Amostra 6 de BioS produzida após 300 minutos de moagem.

A Tabela 3.1 apresenta o tempo para a produção das Amostras de 1 a 7 (primeira e segunda etapas de moagem), produzidas na presença dos meios de moagem de ágata de 10 mm de diâmetro.

Tabela 3.1 – Tempo de moagem de cada uma das amostras produzidas durante a moagem micrométrica.

Amostras de BioS analisadas	Tempo de moagem a 500rpm (minutos)
Amostra 1	30
Amostra 2	60
Amostra 3	120
Amostra 4	180
Amostra 5	240
Amostra 6	300
Amostra 7	360

No entanto, após os 360 minutos de moagem no moinho planetário o procedimento não mais se mostrava capaz de reduzir o tamanho das partículas para obter o tamanho médio e a distribuição monomodal desejados.

Diante disso, foi realizada uma terceira etapa de moagem: a moagem a úmido em equipamento MicroCer[®]. Foram feitas três moagens durante essa etapa sendo que, antes de ambas, foi necessária uma moagem para quebrar os aglomerados. Essa moagem preliminar foi feita a 500 rpm durante 5 minutos com 162 esferas de ágata de 10 mm de diâmetro no moinho planetário *pulverisette 6*. Feito isso, a moagem posterior se deu no moinho agitador de grânulos de laboratório da série MicroCer[®] - NETZSCH. Essa moagem foi um teste uma vez que não havia muitos detalhes sobre como operar com vidros e vitrocerâmicas e nem a certeza de que o equipamento seria eficiente para reduzir o tamanho desses tipos de material. Não foi encontrado na literatura nenhum registro da aplicação desse equipamento para a moagem do Biosilicato[®].

Na primeira moagem no MicroCer[®], a suspensão continha 20%p (53,6g) de pó de BioS disperso em 273ml de álcool isopropílico anidro de 99%. Os parâmetros da moagem foram: 1000 rpm de velocidade de moagem, 600 rpm da

velocidade de agitação e 30 rpm de operação da bomba. Já os meios de moagem foram 193 g de esferas de 1,16 mm de ZrO_2 e a peneira utilizada foi a de 300 μm de malha. Assim, foram produzidas as Amostras 8, 9, 10 e 11 para os tempos de 30, 60, 90 e 120 minutos, respectivamente.

Com o intuito de se obter melhores resultados fez-se necessária uma segunda moagem no MicroCer[®], porém com uma suspensão mais diluída (teor de sólidos de 10%p). Assim, a suspensão constituiu de 10%p (23,8 g) de pó de BioS disperso em 273 ml de álcool isopropílico anidro 99%. Foram utilizados 386,1 g de esferas de moagem de ZrO_2 de 1,16 mm. As demais condições de operação foram as mesmas da primeira moagem no MicroCer[®]. Desse modo, foram produzidas na segunda moagem as Amostras 12, 13 e 14, com tempos de 180, 240 e 360 minutos, respectivamente.

Por fim, a terceira moagem no MicroCer[®] foi realizada de maneira a obter tamanho e distribuição mais próximos dos desejados. O teor de sólidos foi mantido em 10%p, mas a massa de BioS utilizada foi de 17,92 g dispersa em 205 ml de álcool isopropílico anidro. Com relação às esferas de moagem, foram utilizadas 386,1g de esferas de moagem de ZrO_2 de 1,16 mm. Outra mudança significativa foi a rotação que passou a ser de 2000 rpm. Com isso, foram produzidas as Amostras 15 e 16 com tempos de 60 e 120 minutos à 2000 rpm, respectivamente. Essas amostras tiveram sua DTP avaliadas utilizando a água como meio de dispersão. Porém, as medidas não foram precisas, como será comentado mais adiante. O resumo da produção de cada amostra na presença dos meios de moagem de 1,16 mm de diâmetro durante a terceira etapa de moagem é mostrado nas Tabelas 3.2 e 3.3, para as velocidades de moagem de 1000 rpm e 2000 rpm, respectivamente.

Tabela 3.2 – Tempo de moagem de cada uma das amostras produzidas durante a moagem no MicroCer[®] à 1000 rpm.

Amostras de BioS analisadas	Tempo de moagem a 1000rpm (minutos)
Amostra 8	30
Amostra 9	60
Amostra 10	90
Amostra 11	120
Amostra 12	180
Amostra 13	240
Amostra 14	300
Amostra 15	360

Tabela 3.3 – Tempo de moagem de cada uma das amostras produzidas durante a moagem no MicroCer[®] à 2000 rpm.

Amostra analisada	Tempo de moagem a 2000rpm (minutos)
Amostra 16	60
Amostra 17	120

Ao fim da moagem no MicroCer[®] a suspensão era retirada do mesmo, sendo recolhida em um béquer onde ficava 12 horas para sedimentação como mostrado na Figura 3.8. Posteriormente, este material era colocado na estufa

durante 12 horas para sua secagem. Por fim, o pó era retirado do béquer e macerado com auxílio do almofariz e pistilo.

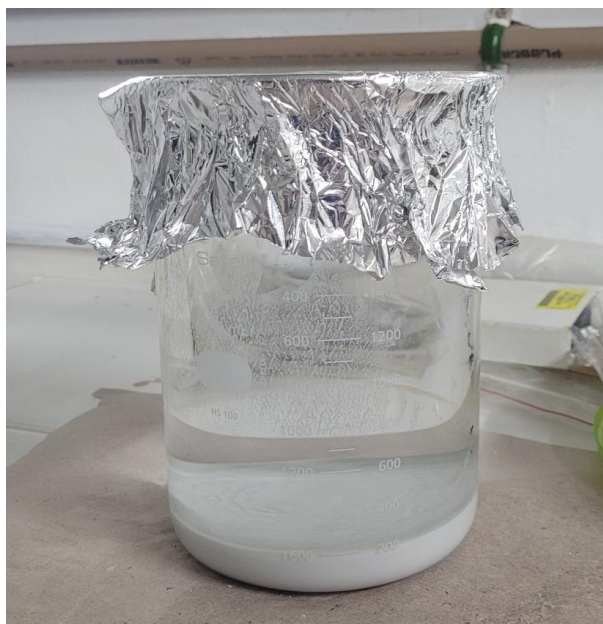


Figura 3.8 – Suspensão após diferentes moagens no moinho agitador de partículas MicroCer® - NETZSCH colocada para sedimentação.

3.5 Ensaio de difração de raios-X

A difração de raios foi empregada com a finalidade de identificar a presença das duas principais fases cristalinas formadas no BioS produzido. De acordo com Crovace *et al.* (2016) [4], essas fases são um silicato de sódio-cálcio ($\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$) e um fosfato de sódio-cálcio (NaCaPO_4). Assim, um porta amostra de acrílico contendo uma pequena quantidade da Amostra 3 (após a secagem) foi colocada em um difratômetro da marca Rigaku de modelo modelo Última IV, que utiliza anodo fixo. O ângulo inicial foi de 15°C , o ângulo final de 90°C e o passo foi de 0,01. A execução do ensaio se deu com o auxílio do software XG Operation e a aquisição dos dados foi realizada pelo software Standart Measurement. As fases presentes foram identificadas posteriormente com auxílio do programa computacional (Search Match Crystallographica).

3.6 Medida da Distribuição de Tamanho de Partículas (DTP)

Para a análise da Distribuição de tamanho de partículas foram feitas três medidas inicialmente no equipamento analisador de partículas HORIBA LA-930. Já a aquisição dos dados foi feita através do software LA-930 e os dados foram processados com o auxílio do software OriginPro 8.5.

Para cada amostra (produzida após um determinado tempo de moagem) Foram realizadas três medidas para cada amostra. Inicialmente, analisou-se: a Amostra 1 (produzida a partir da moagem à seco), e as Amostras 2, 3, 4, 5, 6 e 7 (produzidas na moagem à úmido). Baseado em teste preliminares foi escolhido como meio de dispersão o etilenoglicol (P.A. - Synth), sem a adição de defloculantes que proporcionou uma melhor precisão nas medidas. O procedimento adotado para a análise de DTP das amostras de 1 a 7 foi submeter as suspensões à secagem na estufa (Figura 3.1a) após cada moagem. Após 24 horas, o pó era disperso no etilenoglicol para a análise de DTP.

Durante a primeira moagem da terceira etapa uma porção de cada uma das Amostras (8, 9, 10 e 11) foi recolhida para ter analisada DTP no analisador de partículas HORIBA LA-930. Assim, o álcool isopropílico anidro de 99% (P.A.- A.C.S. – Synth) sem a adição de defloculantes, foi o meio de dispersão utilizado. As Amostras de 12 a 14 também foram submetidas à análise de DTP utilizando o álcool como meio de dispersão. O resumo das Amostras submetidas à análise de DTP no analisador HORIBA LA-930 pode ser observado na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Etapas de moagem e meios de dispersão utilizados para as Amostras submetidas ao analisador HORIBA LA-930.

Amostra analisada	Meio líquido utilizado	Tipo de moagem
Amostra 1	álcool etílico anidro de 99%, álcool isopropílico anidro de 99% e etilenoglicol	1ª etapa: Moagem a seco (moinho planetário)
Amostras 2, 3, 4, 5, 6 e 7	álcool isopropílico anidro de 99% e etilenoglicol	2ª etapa: Moagem a úmido (moinho planetário)
Amostras 8, 9 e 10	álcool isopropílico anidro de 99%	3ª etapa: 1ª Moagem a úmido (moinho agitador de partículas)
Amostra 11	álcool isopropílico anidro de 99% e etilenoglicol	3ª etapa: 1ª Moagem a úmido (moinho agitador de partículas)
Amostras 12, 13 e 14	álcool isopropílico anidro de 99% e etilenoglicol	3ª etapa: 2ª Moagem a úmido (moinho agitador de partículas)

Assim, a partir da Amostra 11, foi realizado um teste onde novas medidas foram feitas no analisador HORIBA LA-930, utilizando o etilenoglicol como meio de dispersão. Dada a falta de reprodutibilidade das medidas, optou-se por utilizar outro analisador de partículas. Foi escolhido então o analisador FRITSCH Analysette-22 NanoTec onde foram feitas três medidas para cada amostra utilizando a água como meio de dispersão. O processamento dos dados foi feito a partir do software Measurement Foldere os dados foram processados com o auxílio do software OriginPro 8.5.

As amostras produzidas na terceira moagem (Amostras 15 e 16) também foram analisadas no analisador FRITSCH Analysette-22 NanoTec utilizando a

água como meio de dispersão. As etapas de moagem e o meio de dispersão utilizado na análise de DTP realizada no analisador de partículas FRITSCH Analysette-22 NanoTec seguem na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Etapas de moagem e meio de dispersão utilizado no analisador de partículas FRITSCH Analysette-22 NanoTec.

Amostra analisada	Meio líquido utilizado	Tipo de moagem
Amostra 11	água	3ª etapa: 1ª Moagem a úmido (moinho agitador de partículas)
Amostras 12, 13, 14 e 15	água	3ª etapa: 2ª Moagem a úmido (moinho agitador de partículas)
Amostras 16 e 17	água	3ª etapa: 3ª Moagem a úmido (moinho agitador de partículas)

3.7 Fluorescência de raios X (FRX)

A técnica de fluorescência de raios X (FRX) foi utilizada para verificar a composição química do Biosilicato® após as moagens no moinho planetário e no moinho agitador de partículas.

Assim, duas análises FRX foram realizadas. Na primeira delas, foi analisada a Amostra 7 que passou pela primeira e segunda etapas de moagem no moinho planetário durante um total de 360 minutos. O intuito foi avaliar se houve contaminação de sílica uma vez que a ágata (material das esferas utilizadas nessas duas etapas) é um polimorfo da sílica (SiO₂). Já na segunda foi analisada a Amostra 17 que, além das primeira e segunda etapas no moinho

planetário durante 360 minutos, passou também pela terceira etapa de moagem no moinho agitador de partículas, cuja duração total foi de 480 minutos. Nesse caso, o intuito foi verificar se houve contaminação por ZrO_2 , uma vez que as esferas utilizadas na terceira etapa de moagem eram compostas pelo material. Para as duas análises, os pós de BioS produzidos em cada etapa de moagem foram prensados a uma pressão de 5MPa gerando as pastilhas. Essas pastilhas foram então colocadas em um espectrômetro de Fluorescência de Raios X do modelo ZSX Primus II, da Rigaku. O processamento dos dados foi realizado no software ZSX Spectrometer Startup.

Dos contaminantes presentes nas Amostras de BioS analisadas, apenas o SrO não estava especificado na etiqueta de especificações das matérias-primas utilizadas na produção do BioS. Por isso, foi realizada também a análise de FRX do carbonato de cálcio ($CaCO_3$, - PA Sigma Aldrich) utilizado como matéria-prima para a produção do BioS. O $CaCO_3$ foi escolhido uma vez que ele comumente apresenta o SrO como contaminante.

3.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica foi utilizada para observar a morfologia das partículas e para confirmar os resultados obtidos no analisador de partículas. Outro intuito foi constatar a presença de aglomerados.

Antes do experimento propriamente dito, uma suspensão aquosa contendo a Amostra 17 de BioS (2000 rpm por 120 minutos) foi gotejada sobre uma fita de carbono que, por sua vez, estava colada sobre um suporte de alumínio. Em seguida, a suspensão foi colocada na estufa a $100^\circ C$ para a sua secagem para depois ser recoberta com ouro no equipamento Q150R ES (Quorum Technologies).

Feita essa preparação, o ensaio de MEV foi conduzido em um Microscópio Eletrônico de Varredura de Bancada modelo JCM 7000 da marca JEOL. Para o processamento dos dados foi utilizado o software SEM Operation EZ Startup. Assim, foram geradas imagens de duas diferentes regiões de uma mesma amostra, uma com baixo aumento e outra com alto aumento.

3.9 Medida de pH em função do teor de sólidos em termos de fração mássica

Após todas as etapas de moagem, o pó de BioS (Amostra 17) foi disperso em água deionizada em diferentes quantidades produzindo várias suspensões, conforme mostrado na Tabela 3.6 abaixo.

Tabela 3.6 – Composição das suspensões aquosas de BioS usadas na medição do pH.

Teor de BioS (%p)	Massa de BioS (g)	Massa de água (g)
2,5	0,5	19,5
5,0	1,0	19,0
10,0	2,0	18,0
20,0	4,0	16,0
30,0	6,0	14,0

Cada uma dessas suspensões foi então submetida ao monitoramento para avaliar seu respectivo comportamento do pH com o tempo com o auxílio de um pHmetro EDGE CAL – Hanna. A análise dos dados coletados foi realizada no software OriginPro 8.5.

Para cada suspensão, inicialmente apenas a quantidade definida de água deionizada foi mantida à 25°C. Após 60 segundos, a quantidade referente de BioS foi adicionada. Os valores de pH foram coletados em intervalos de 5 segundos. Além do pHmetro foi utilizado um agitador magnético Tecnal TE 0851 para manter as partículas dispersas na suspensão. Para cada suspensão, a primeira coleta de dados se deu por durante 50 minutos. Após a sua conclusão a suspensão era submetida ao ultrassom para a segunda coleta dos dados com duração de aproximadamente 33 minutos. Isso foi feito a fim de verificar se haveria uma diferença significativa de pH quando esta tivesse seus aglomerados quebrados. O ultrassom utilizado foi o Elmasonic® 103 3218 P30H sob agitação de 37 Hz durante 1 minuto.

3.10 Medida do potencial zeta médio (ξ_{med}) de suspensões sem uso de dispersantes

No primeiro teste, as suspensões continham teores de 2,5, 5,0, 10,0, 20,0 e 30,0 em %p sem a presença de dispersantes. A composição de cada suspensão está indicada na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 – Composição das suspensões aquosas de BioS usadas na medida do potencial zeta sem a presença de dispersantes.

Teor de BioS (%p)	Massa de BioS (g)	Massa de água (g)
2,5	0,04404	1,71769
5,0	0,08955	1,70153
10,0	0,18528	1,66753
20,0	0,39800	1,59200
30,0	0,64473	14,0

Cada uma dessas suspensões foi colocada individualmente em um frasco de 52 ml. Esses frascos tiveram o primeiro terço de seu volume preenchido com 5,6267 g de esferas de ZrO_2 de 1,16 mm de diâmetro e o segundo terço preenchido com a suspensão com determinada concentração. O último terço do volume de cada frasco ficou livre. O esquema de preenchimento de cada frasco pode ser observado na Figura 3.9a. Já os frascos propriamente ditos podem ser vistos na Figura 3.9b.

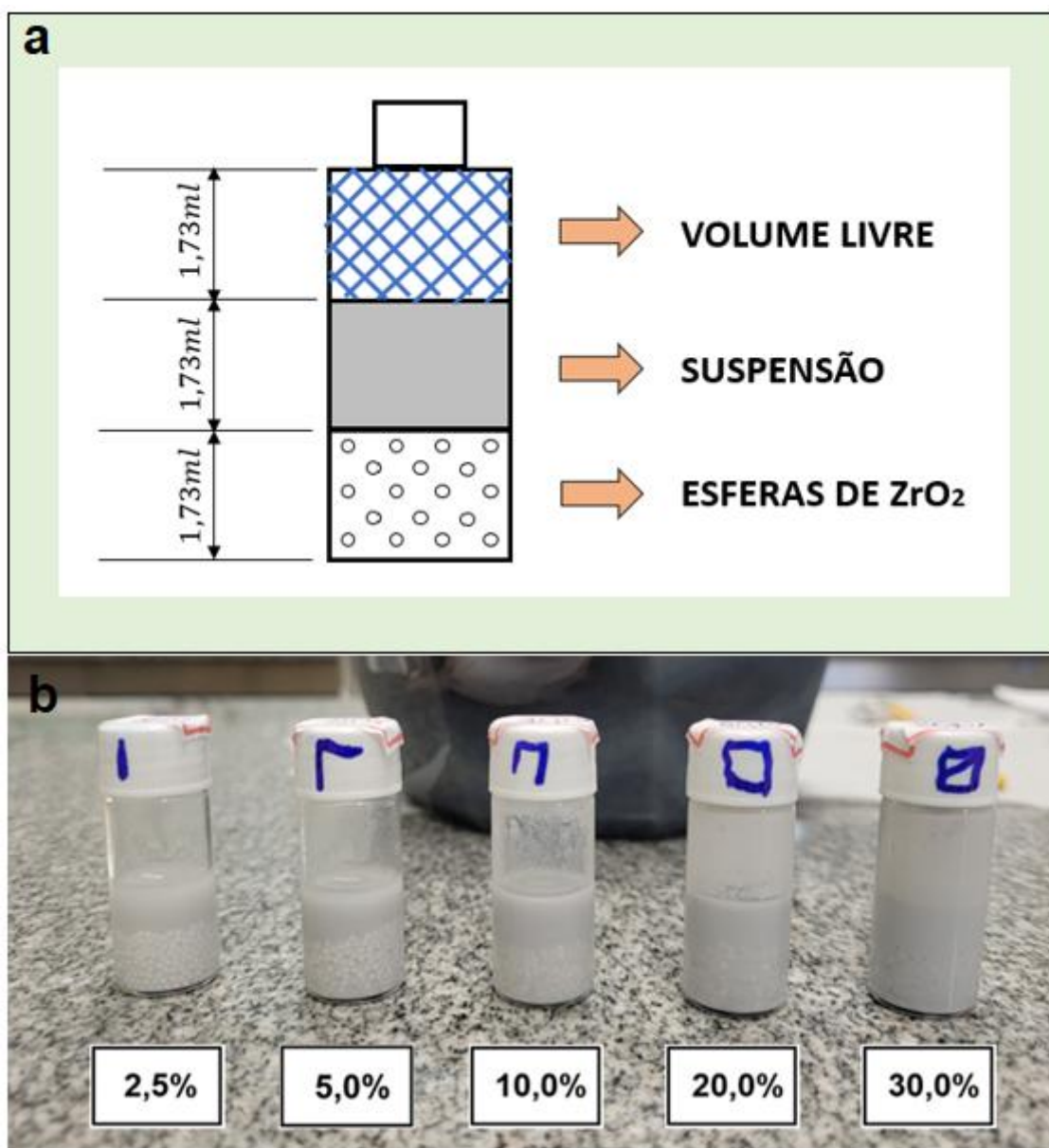


Figura 3.9 – (a) Esquema de preenchimento dos frascos. (b) Frascos contendo as esferas de ZrO₂ e a suspensão de BioS em cada uma das concentrações.

Após serem preenchidos com as esferas de ZrO₂ e as respectivas suspensões, os frascos foram colocados em um pote plástico, que foi colocado no girador de jarros, o qual ficou rotacionando a 128 rpm durante 3 horas.

Esse procedimento visou preparar as suspensões para o ensaio de potencial zeta que foi realizado no LITESIZER™ 500 (Anton Parr GmbH, Áustria). Após agitação por ultrassom, suspensão foi colocada no interior de uma cubeta

(Figura 3.10) a ser colocada no equipamento. A análise dos dados foi feita no software Kalliope™. Para cada medição havia até 1000 corridas até que o limiar, isto é, o valor mínimo do desvio padrão fosse atingido.



Figura 3.10 – Cubeta utilizada para armazenar as suspensões para a medição do potencial zeta no LITESIZER™ 500.

3.11 Tentativa de variação do pH da suspensão para medidas de potencial zeta medio (ξ_{med})

Com base no estudo de León et al. [61], foi feita uma tentativa de regular o pH por meio do ácido clorídrico (HCl) de 38% (P.A.-A.C.S. - Synth). Ao regular os valores de pH (levando-os para as faixas neutra e ácida), o intuito era realizar medidas de potencial zeta em função do pH nas suspensões aquosas de 30%p de BioS. A composição inicial dessas suspensões era 14g de água e 6g de BioS, conforme a Tabela 3.6 do item 3.9. O procedimento foi gotejar a solução de HCl e acompanhar a variação do pH até que o mesmo atingisse valores dentro da faixa neutra e da faixa ácida. Uma vez regulados os valores de pH, seria realizada a medição do potencial zeta no Litesizer™ 500.

3.12 Testes de diferentes tipos de dispersantes

Foi efetuada uma tentativa de estabilização eletrostérica utilizando o poli(ácido acrílico) (PAA), baseando no estudo de [14], e o poli(acrilato de amônio) (NH₄PA), baseando nos estudos [53-61]. Também foi efetuada uma tentativa de estabilização estérica a partir do poli(álcool vinílico) (PVA), baseando nos estudos [14,61]. O PAA utilizado apresentava massa média de 450000 fabricado pela Sigma Anldrich[®]. Já o NH₄PA foi produzido pela Miracema-Nuodex[®], sendo LIOSPERSE 511[®] sua designação comercial. Já o PVA utilizado foi produzido pela Alfa Aesar[®] apresentando peso molecular médio entre 57000 e 66000 e grau de hidrólise de 86-89%.

As primeiras suspensões submetidas ao teste com dispersantes foram as suspensões de 30%p de BioS contendo 0,5, 1,0 e 2,5%p de PAA, NH₄PA e PVA. Todas elas foram preparadas conforme indicado no fluxograma da Figura 3.11. As composições de cada suspensão de 30,0%p de BioS contendo dispersantes são mostradas na Tabela 3.8.

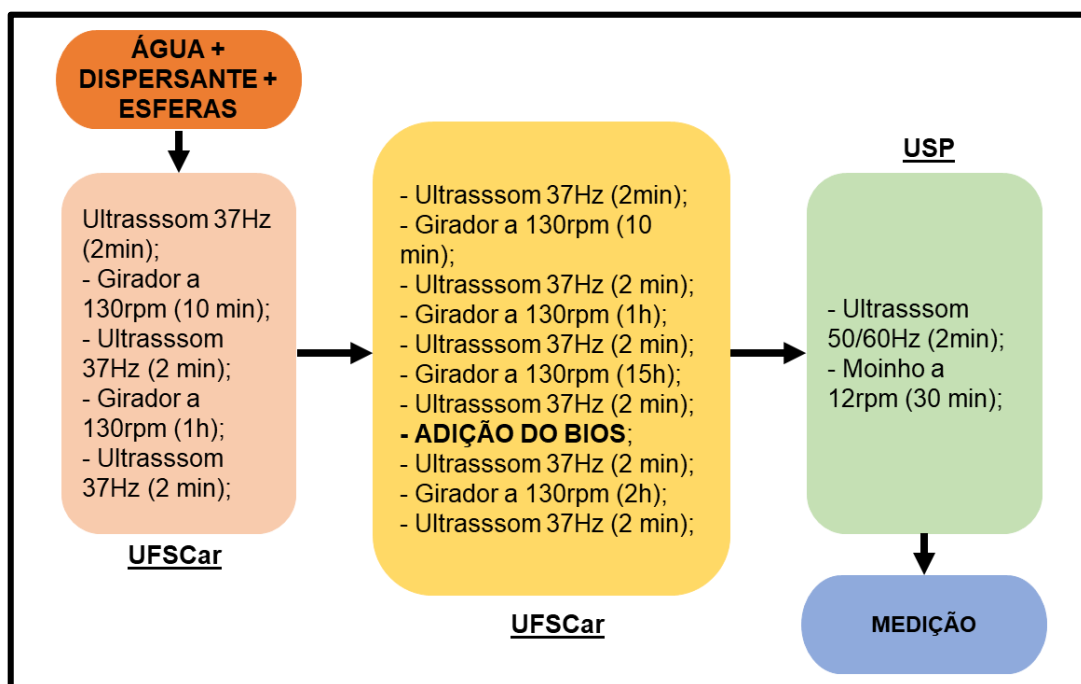


Figura 3.11 – Fluxograma do preparo das suspensões de 30%p de BioS com 0,5, 1,0 e 2,5%p dos três dispersantes e das suspensões de 2,5%p de BioS contendo 0,5, 1,0 e 2,5%p de NH₄PA e PVA.

Tabela 3.8 – Composição das suspensões aquosas de 30,0%p de BioS contendo o PAA, NH₄PA e PVA como dispersante.

PAA	Teor de PAA	Massa de água	Massa de BioS	Massa de PAA
	(%p)	(g)	(g)	(g)
	0,5	2,81784	1,21633	0,02027
	1,0	2,80046	1,21759	0,04059
	2,5	2,74812	1,22139	0,10178

NH ₄ PA	Teor de NH ₄ PA	Massa de água	Massa de BioS	Massa de NH ₄ PA
	(%p)	(g)	(g)	(g)
	0,5	2,81707	1,21600	0,02027
	1,0	2,79894	1,21693	0,04056
	2,5	2,74437	1,21972	0,10164

PVA	Teor de PVA	Massa de água	Massa de BioS	Massa de PVA
	(%p)	(g)	(g)	(g)
	0,5	2,81906	1,21686	0,02028
	1,0	2,80290	1,21865	0,04062
	2,5	2,75412	1,22405	0,10200

As suspensões de 2,5%p de BioS contendo 0,5, 1,0 e 2,5%p de NH₄PA e PVA foram preparadas da mesma forma que as suspensões de 30%p com os mesmos dispersantes, conforme o fluxograma da Figura 3.11. Já as suspensões contendo os três teores de PAA foram preparadas de acordo com o fluxograma da Figura 3.12.

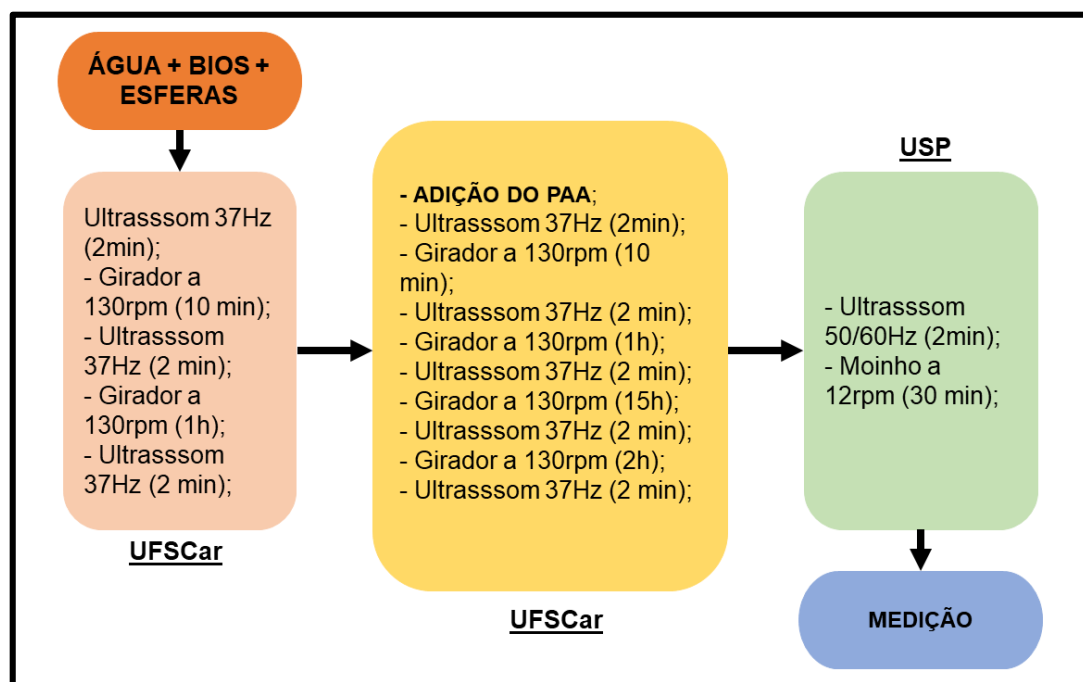


Figura 3.12 – Fluxograma do preparo das suspensões de 2,5%p de BioS contendo 0,5, 1,0 e 2,5%p de PAA.

As composições de cada suspensão de 2,5%p de BioS são mostradas na Tabela 3.9.

Tabela 3.9 – Composição das suspensões aquosas de 2,5%p de BioS contendo o PAA, NH₄PA e PVA como dispersante.

PAA	Teor de PAA (%p)	Massa de água (g)	Massa de BioS (g)	Massa de PAA (g)
	0,5	3,22332	0,08308	0,01662
	1,0	3,20943	0,08315	0,03326
	2,5	3,16760	0,08336	0,08336

NH₄PA	Teor de NH ₄ PA (%p)	Massa de água (g)	Massa de BioS (g)	Massa de NH ₄ PA (g)
	0,5	3,22260	0,08306	0,01661
	1,0	3,20799	0,08311	0,03324
	2,5	3,16406	0,08326	0,08326

PVA	Teor de PVA (%p)	Massa de água (g)	Massa de BioS (g)	Massa de PVA (g)
	0,5	3,22447	0,08310	0,01662
	1,0	3,21171	0,08321	0,03328
	2,5	3,17327	0,08351	0,08351

Por fim, cabe dizer que ao submeter a suspensão de 2,5%p de BioS ao teste com diferentes dispersantes foram realizados vários sets de medida, com três medidas cada, de forma a avaliar a precisão do equipamento e a estabilidade da suspensão. O número de sets de medição é mostrado abaixo na Tabela 3.10.

Tabela 3.10 – Número de sets de medida nas suspensões de 2,5%p de BioS com o uso de dispersantes.

Teor de dispersante (%p)	PAA	NH ₄ PA	PVA
0,5	1	2	3
1,0	2	1	1
2,5	2	2	2

3.13 Ensaio de sedimentação

O teste de sedimentação visou comparar de uma maneira qualitativa o comportamento da suspensão de 2,5%p de BioS com e sem 1,0%p de PAA, dispersante que conferiu maior estabilidade na medida do potencial zeta. 17,9352ml das duas suspensões foram preparadas por meio do último método descrito na seção anterior. As suspensões foram colocadas separadamente em uma bureta graduada de 25ml Satéлит TD 20°C da Hexis Científica (Figura 3.13).

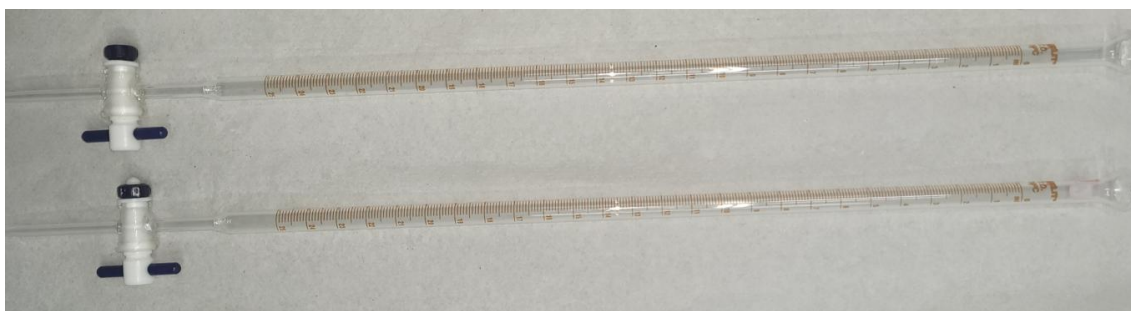


Figura 3.13 – Buretas graduadas utilizadas no presente estudo.

Cada suspensão foi colocada até o menisco atingir a altura de 15ml e o teste consistiu em anotar em qual graduação a parte clara de cada suspensão se localizava e registrar por meio de fotos o aspecto de cada suspensão no que diz respeito à sedimentação e às partes escura e clara da mesma. Os tempos de observação foram 5, 10, 15 e 30 minutos e depois 1, 2, 4 e 6 horas. Além

disso, as suspensões foram observadas 1, 2, 3 e 7 dias após serem depositadas na bureta.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do biovidro obtido (DSC)

A Figura 4.1 indica que a temperatura de transição vítrea (T_g) do BioS vítreo é de 519°C e a temperatura de fusão (T_m) é de 1230°C . Foi verificado duas temperaturas de cristalização: 758°C (para a taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$) e 962°C (para a taxa de resfriamento de $50^\circ\text{C}/\text{min}$).

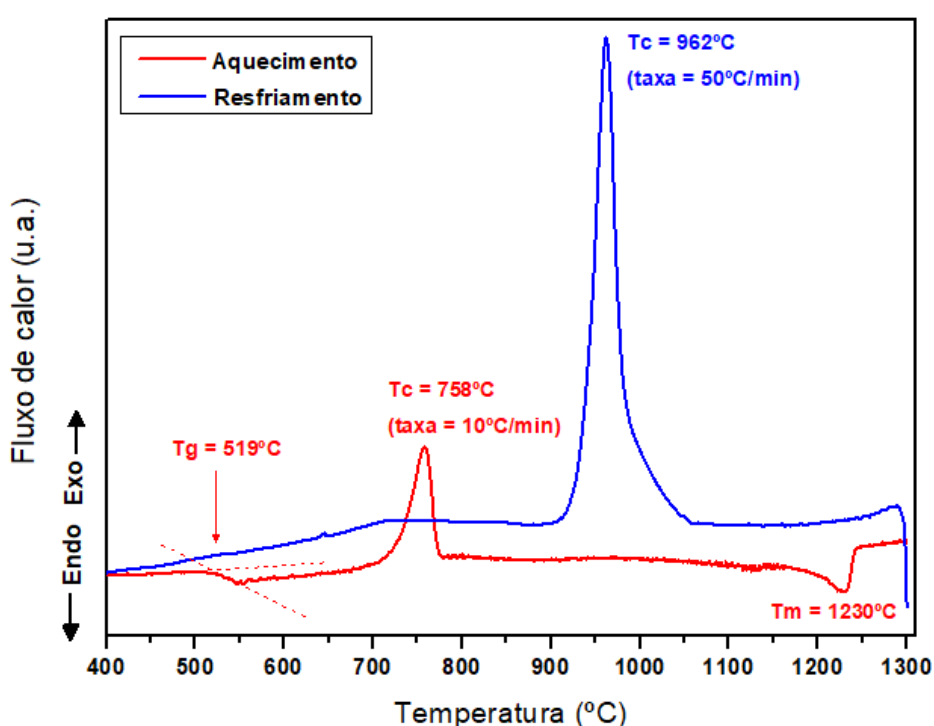


Figura 4.1 – Temperaturas características do BioS vítreo obtidas pela análise de calorimetria diferencial exploratória.

Verificando se os valores aqui encontrados estão em conformidade com a literatura foram pesquisados artigos que caracterizaram o Biosilicato por meio da calorimetria diferencial exploratória. O primeiro estudo encontrado foi realizado por Bernardo *et al.* (2021) [62] e encontrou uma T_g de 550°C , valor bem superior ao encontrado nesse estudo. Isso poderia ser devido à diferença na composição química, algo que não ocorreu, conforme será mostrado na seção 4.4. No segundo estudo, de Peitl *et al.* (2012) [63] a temperatura de transição vítrea T_g foi de 520°C e as demais temperaturas características não foram

mencionadas. Pode-se notar que a T_g encontrada no presente estudo foi muito próxima da T_g obtida no estudo [63]. No entanto, tanto a taxa de aquecimento quanto o tamanho de partícula não são citados no estudo.

4.2 Distribuição de tamanho de partículas

4.2.1 Distribuição de tamanho de partículas após a primeira e segunda etapas de moagem realizadas no moinho planetário *pulverisette 6*

Inicialmente, a Amostra 1 (obtida após três etapas de moagem à seco) foi dispersa no álcool etílico anidro de 99% sendo observado que a suspensão obtida apresentou instabilidade nessa condição. Isso porque foram observadas grandes variações da curva durante a medida.

Testes complementares com o álcool isopropílico anidro de 99% indicaram comportamento semelhante e somente no caso das suspensões preparadas com etilenoglicol é que as leituras foram precisas. Porém, os valores encontrados não ficaram na faixa desejada e pós possuíam uma distribuição bimodal. A Figura 4.2 mostra os gráficos da distribuição discreta (%) dos tamanhos de partícula (μm) das Amostras de 1 a 7.

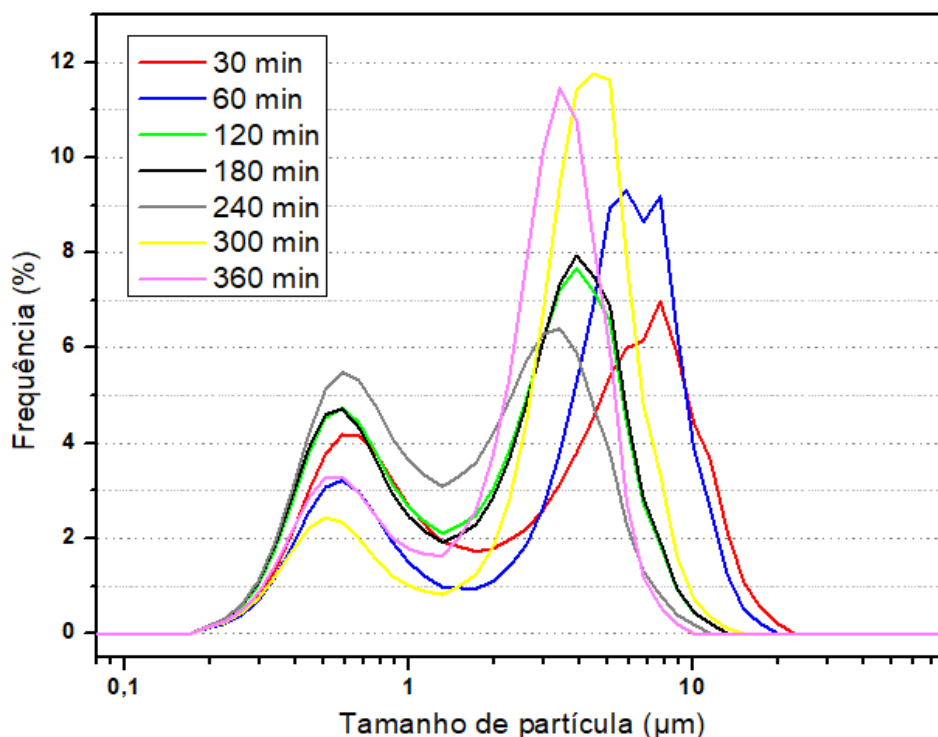


Figura 4.2 – Gráfico representativo das três medidas DTP's das amostras obtidas após a moagem no moinho planetário a seco (Amostra 1) e em álcool isopropílico (Amostras de 2 a 7) a 500 rpm.

Conforme o gráfico da Figura 4.2 as amostras apresentaram os respectivos valores de $D_{méd}$ em μm : $(4,22 \pm 0,04)$, $(4,52 \pm 0,03)$, $(2,555 \pm 0,001)$, $(2,60 \pm 0,03)$, $(2,021 \pm 0,006)$, $(3,52 \pm 0,08)$ e $(2,56 \pm 0,02)$.

Analisando os resultados referentes aos picos exibidos nas medidas de DTP de cada uma das amostras pode-se dizer que as mesmas exibiram uma distribuição bimodal. De modo geral não houve alargamento nem estreitamento considerável das distribuições com o aumento do tempo de moagem. A mudança se deu no tamanho dos picos e na posição dos mesmos. Era esperado que o pico menor (à esquerda) aumentasse às custas da redução do pico maior (à direita), ou seja, que os tamanhos menores de partícula se tornariam mais frequentes. No entanto, isso ocorreu apenas até 240 minutos de moagem. A seguir, nos tempos de 300 e 360 minutos ocorreu justamente o contrário. Para explicar esse comportamento podem ser levantadas duas hipóteses: a fração recolhida para a análise de DTP não era representativa do volume da amostra

ou os tamanhos reduziam efetivamente, favorecendo a aglomeração das partículas. A primeira hipótese pode ter ocorrido em virtude da falta de uma padronização do processo de coleta das amostras. Para padronizar o processo, alguns procedimentos poderiam ser empregados:

- Agitar o jarro e coletar a amostra logo ao retirá-lo do moinho para evitar a sedimentação das partículas sólidas e homogeneizar a suspensão;
- Local de coleta da amostra levando em conta que, caso haja sedimentação as partículas maiores irão de depositar na parte inferior do jarro enquanto que na parte superior ficarão as partículas menores.

Já a segunda hipótese foi de que a moagem foi efetiva para reduzir o tamanho das partículas e esse tamanho reduzido favoreceu à aglomeração. Assim, foram testados outros meios de dispersão líquidos com maior viscosidade. Utilizando-se o óleo de girassol e a glicerina, esperava-se que havendo uma maior dispersão das partículas seria possível evitar a aglomeração. Todavia, não houve uma boa dispersão das partículas e isto inviabilizou as análises.

Falando agora sobre os picos e as frequências de tamanho de partícula após os diferentes tempos de moagem observa-se na Tabela 4.1 que o tamanho das partículas mais finas ficou inalterado e sua frequência (%) diminuiu no tempo de 60 minutos em comparação com o tempo de 30 minutos. A seguir a frequência aumentou até o tempo de 240 minutos, diminuindo após 300 minutos e aumentando ligeiramente após 360 minutos. Já o tamanho das partículas grosseiras diminuiu até 240 minutos, aumentando após 300 minutos e diminuindo ligeiramente após 360 minutos.

Tabela 4.1 – Tamanhos de partícula e frequência dos picos na moagem a 500rpm.

Tempos de moagem à 500 rpm	Tamanho de partícula - Pico menor (μm)	Frequência - Pico menor (%)	Tamanho de partícula - Pico maior (μm)	Frequência - Pico maior (%)
30 min	0,6	4,2	7,7	7,0
60 min	0,6	3,2	5,9	9,3
120 min	0,6	4,7	3,9	7,7
180 min	0,6	4,7	3,9	7,9
240 min	0,6	5,5	3,4	6,4
300 min	0,5	2,4	4,5	11,8
360 min	0,6	3,3	3,4	11,5

A Figura 4.3 compara os diâmetros médios de partículas das diferentes Amostras de BioS.

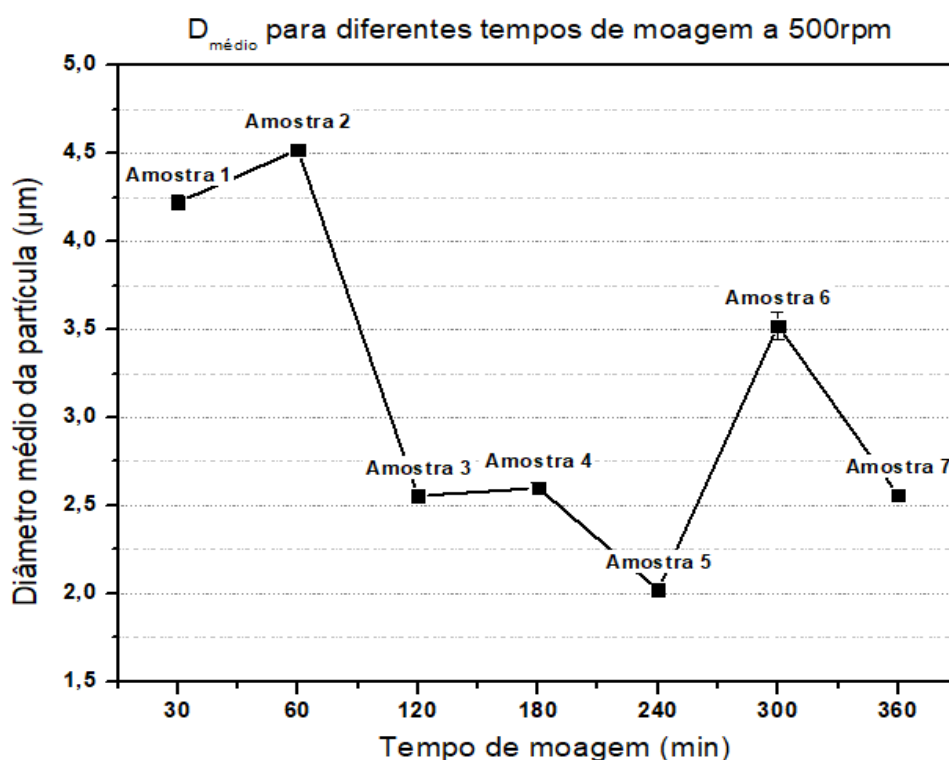


Figura 4.3 – Variação dos tamanhos médios de partículas para o BioS submetido diferentes tempos de moagem micrométrica a 500 rpm.

Os desvios padrões foram muito pequenos, a ponto de não ser possível observar as barras referentes no gráfico da Figura 4.3. No entanto, pelo mesmo gráfico fica evidente que as amostras submetidas a mais tempo de moagem exibiram tamanhos muito próximos e algumas vezes até superiores aos exibidos por aquelas submetidas a menos tempo de moagem, algo que não deveria ocorrer. Uma possível explicação para esse comportamento poderia ser reprodutibilidade da medida feita pelo equipamento utilizado (HORIBA LA-930). Tal hipótese foi verificada por meio de uma medição de DTP de pós de BioS utilizando o etilenoglicol como meio de dispersão. Três amostras (coletadas em diferentes momentos) tiveram medidas suas respectivas DTP's por três vezes. Em seguida, foram comparados os desvios padrões de diferentes medidas de uma mesma amostra e o desvio padrão entre medidas de diferentes amostras coletadas. Os resultados são mostrados na Tabela 4.2, logo a seguir.

Tabela 4.2 – Desvios padrões da média em três diferentes amostras e desvio padrão da média de cada uma dessas amostras.

Teste de DTP (HORIBA LA-930)	Média (μm)	Desvio padrão (μm)	Média dos valores médios das Amostras 1, 2 e 3	Desvio padrão dos valores médios das Amostras 1, 2 e 3
Amostra 1	3,86	0,60	3,91	0,07
Amostra 2	4,00	0,04		
Amostra 3	3,87	1,04		

A Tabela 4.2 mostra que os valores médios não sofreram uma variação significativa, o que indica que as medidas são reprodutíveis. No entanto, os valores de desvio padrão variaram entre si. Assim, apesar de o equipamento apresentar uma certa variação é mais provável que o evento tenha ocorrido em função da instabilidade apresentada pela suspensão. Portanto, observando os valores da Tabela 4.1 e do gráfico da Figura 4.3 ficou constatado que as duas primeiras etapas de moagem não foram suficientes para a obtenção de um tamanho médio de partícula de $1 \mu\text{m}$ e uma distribuição monomodal inferior a $5 \mu\text{m}$. Sendo assim, foi realizada uma terceira etapa de moagem: a moagem a úmido no MicroCer[®], usando álcool isopropílico anidro de 99%.

Na terceira etapa (a partir da Amostra 8), as medidas de DTP realizadas no analisador de partículas HORIBA LA-930 não foram reprodutíveis, uma vez que os valores de tamanho de partículas apresentaram muitas flutuações, algo constatado pelo perfil da curva referente observado durante a medição. Logo é de se supor que a suspensão ficou bastante instável. O mesmo aconteceu para a Amostra 11, ao utilizar o etilenoglicol como meio de dispersão no mesmo equipamento. Como as medidas permaneceram não reprodutíveis optou-se por utilizar o analisador FRITSCH Analysette-22 NanoTec.

4.2.2 Distribuição de tamanho de partículas após a terceira etapa de moagem realizada no MicroCer®

Idealmente, procurou-se obter tamanho médio de partícula de 1 μm e uma distribuição de tamanho de partícula inferior a 10 μm para o biovidro produzido. Para isso, foi realizada uma terceira etapa de moagem, que produziu as Amostras 8, 9, 10 e 11, após os tempos de 30, 60, 90 e 120 minutos de moagem, respectivamente. As amostras foram submetidas às análises de DTP logo em seguida, realizando-se três medidas para cada amostra. O meio de dispersão utilizado foi o álcool isopropílico anidro de 99%, mesmo meio da moagem. Para a Amostra 11 (120 minutos à 1000 rpm) ainda foi testado o etilenoglicol. No entanto, nenhuma das medidas realizadas foram precisas, pois houve variações na curva de distribuição durante a medida.

Utilizando outro equipamento, o Analysette-22 NanoTec da FRITISCH, foram realizadas medidas de DTP nas Amostras 11, 12, 13 e 14 submetidas a rotação de 1000 rpm durante os tempos de 120, 180, 240 e 360 minutos, respectivamente. O meio de dispersão nesse caso foi a água. As curvas para cada tempo de moagem são mostradas na Figura 4.4.

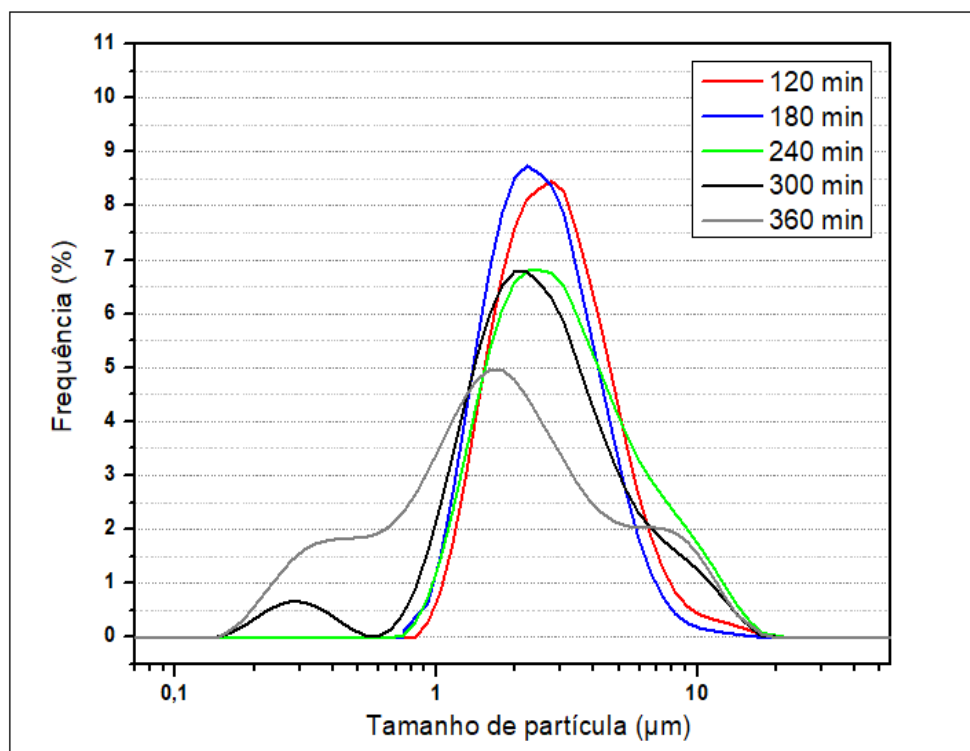


Figura 4.4 – Curva da frequência de diferentes tamanhos de partícula para as amostras obtidas em diferentes tempos de moagem no MicroCer® à 1000 rpm, utilizando o álcool isopropílico anidro de 99%.

Observando o gráfico da Figura 4.4 foi possível notar que em tempos inferiores a 300 minutos o comportamento das curvas de distribuição de tamanho de partículas foi monomodal. A partir de 300 minutos de moagem houve o surgimento de um segundo pico localizado na parte esquerda da curva, que aumenta ainda mais após 360 minutos de moagem. Além disso, a curva de 360 minutos de moagem exibiu uma distribuição mais larga e um pico inferior em relação às demais. Esses eventos indicam que partículas mais grosseiras apareciam com menor frequência enquanto que partículas mais finas começaram a se tornar mais frequentes para maiores tempos de moagem. Em outras palavras, a moagem foi eficiente em reduzir o tamanho de partículas e esse efeito ficou evidente após 360 minutos de moagem. Entretanto, houve também um terceiro pico na região de partículas mais grosseiras, o que indicou uma maior frequência de tamanhos maiores de partículas. Isso pode ter ocorrido devido à instabilidade da suspensão e a consequente aglomeração das

partículas ou pelo fato de a fração recolhida em cada análise não ser representativa para o volume da amostra em questão.

Pela Tabela 4.3 é possível notar que em tempos de moagem inferiores a 300 minutos não houve uma redução contínua no tamanho das partículas. A distribuição D_{10} foi a única onde houve uma redução que não foi muito considerável. Ainda houve um tamanho exagerado do D_{90} a 240 minutos em comparação aos valores de D_{90} para tempos menores de moagem. Esse fato pode ser devido à aglomeração de partículas durante à medida ou em função da fração analisada da amostra não ser representativa do volume da mesma. Já entre 300 e 360 minutos houve uma redução mais significativa tanto em D_{10} quanto em D_{50} . A distribuição D_{90} , por outro lado exibiu um aumento mais significativo o que provavelmente se deu em função da aglomeração das partículas e do uso de uma fração não representativa do volume.

Tabela 4.3 – D_{10} , D_{50} e D_{90} das partículas de BioS submetidas a 1000 rpm em diferentes tempos de moagem.

Tempo de moagem a 1000 rpm	D_{10} (μm)	D_{50} (μm)	D_{90} (μm)
120 minutos	(1,5 \pm 0,0)	(2,7 \pm 0,0)	(5,4 \pm 0,0)
180 minutos	(1,4 \pm 0,0)	(2,5 \pm 0,1)	(4,7 \pm 0,4)
240 minutos	(1,4 \pm 0,1)	(2,9 \pm 0,2)	(7,5 \pm 0,7)
300 minutos	(1,1 \pm 0,1)	(2,4 \pm 0,2)	(6,4 \pm 0,6)
360 minutos	(0,4 \pm 0,0)	(1,7 \pm 0,1)	(6,9 \pm 0,1)

Com base nos resultados mostrados na Figura 4.11 e na Tabela 4.3 é possível supor que a moagem a 1000 rpm começou a fazer maior efeito a partir de 300 minutos.

Sobre a análise de DTP para as amostras resultantes da moagem a 2000 rpm durante 120 minutos onde as medições não foram precisas provavelmente

tamanhos muito reduzidos (da ordem coloidal) foram atingidos e as partículas aglomeraram-se rapidamente, o que impediu de obter resultados realistas. Essa hipótese faz sentido uma vez que na etapa anterior foi observado um efeito significativo da moagem a partir de 300 minutos.

É muito importante ressaltar aqui que a etapa de moagem realizada no moinho agitador de grânulos de laboratório da série MicroCer® - NETZSCH, foi um teste e não havia certeza de que a mesma poderia reduzir de forma eficiente o tamanho das partículas do BioS, a fim de obter o tamanho e a distribuição desejados. Isso porque não havia muitas informações do fabricante acerca do processo de moagem propriamente dito e não ficava claro se o equipamento seria aplicável a vidros e vitrocerâmicas, em particular ao Biosilicato®, onde nunca havia sido utilizada.

4.3 Difração de raios X

Foi confirmada a presença das duas fases cristalinas (Figura 4.5) mencionadas no estudo de Crovace *et al.* (2016) [4]: um silicato de cálcio e sódio ($\text{Na}_6\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$) e de um beta-fosfato de cálcio e sódio (NaCaPO_4). Com isso, pode-se dizer que o material produzido está de acordo com a literatura envolvendo o Biosilicato, no que diz respeito às fases presentes.

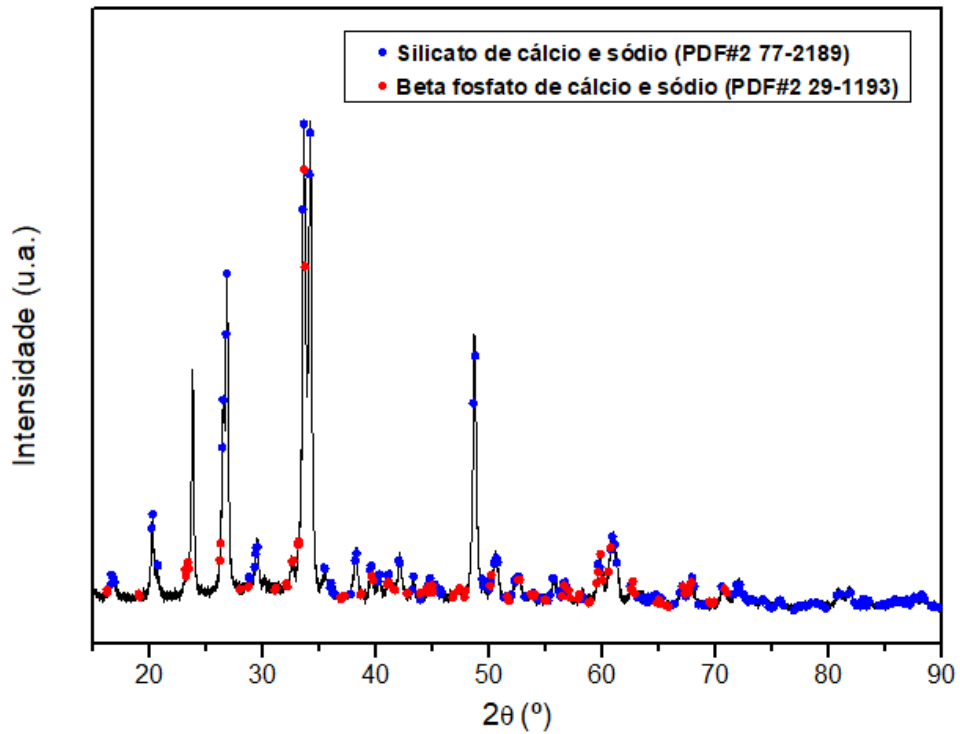


Figura 4.5 – Difratoograma referente à amostra 3 (submetida à moagem micrométrica à 500 rpm durante 120 minutos) com as fases identificadas.

4.4 Fluorescência de raios X

A Tabela 4.4 mostra os resultados obtidos na 1ª Análise (Amostra 7) e na 2ª Análise (Amostra 17) bem como a composição nominal baseada no estudo de Crovace *et al.* (2016) [4].

Tabela 4.4 – Comparação dos teores em %p da 1ª e 2ª Análises com a composição nominal do BioS em %p.

Componente	Composição em %p (1ª análise)	Composição em %p (2ª análise)	Composição nominal em %p - Crovace <i>et al.</i> (2016) [4]
Na ₂ O	22,90	22,70	23,75
CaO	24,40	25,10	23,75
SiO ₂	48,60	47,90	48,50
P ₂ O ₅	3,82	4,08	4,00
MgO	0,06	0,09	-
Fe ₂ O ₃	0,05	0,04	-
SrO	0,11	0,11	-
ZrO ₂	0,00	0,00	-

A composição obtida na 1ª análise de FRX para a Amostra 7 (obtida após a moagem micrométrica à 500 rpm durante 360 minutos) foi muito próxima da composição original para o Biosilicato® [4]. Quanto aos componentes do BioS houve um ligeiro aumento nos teores de SiO₂ e CaO e uma ligeira redução nos teores de Na₂O e P₂O₅.

Os elementos MgO, o Fe₂O₃ e o SrO foram detectados em teores muito baixos e suas presenças podem ter sido devidas tanto à aos pós das matérias-primas utilizadas quanto ao processo de moagem. Não foi detectada uma contaminação substancial por SiO₂ proveniente dos meios de moagem de ágata, uma vez que o teor do componente (48,6%p) foi muito próximo ao da composição original do Biosilicato® (48,5%p).

A composição obtida na 2ª análise de FRX para a Amostra 17 apresenta os teores de Na₂O e de SiO₂ ligeiramente inferiores. Já para o CaO o teor aproximadamente 1,3% maior que o teor da composição original. Para o P₂O₅, por sua vez, o teor foi ligeiramente superior. Ao se comparar os teores de CaO e P₂O₅, com os respectivos teores na Amostra 7, observa-se que houve também um aumento não muito significativo. A ZrO₂ não foi detectada na Amostra 17.

Cabe ressaltar aqui que a presença dos contaminantes (exceto o SiO_2 e o ZrO_2 que seria devida às esferas usadas na moagem), foi constatada observando as etiquetas com as especificações das matérias-primas utilizadas para a produção do BioS. No entanto, a presença de SrO não foi observada nessas etiquetas. Por isso, o CaCO_3 foi também submetido a análise de FRX, sendo constatado um teor de aproximadamente 0,151%p de SrO.

4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 4.6 apresenta imagens da Amostra 17 obtidas por MEV.

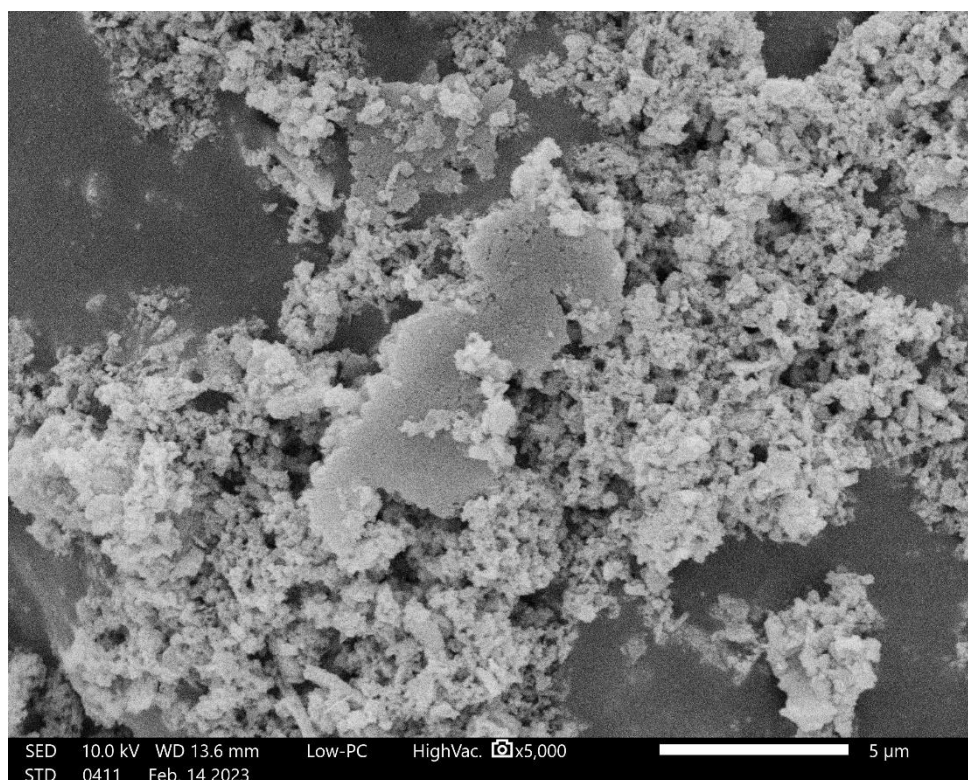


Figura 4.6 – Imagem de MEV da Amostra 17 com baixo aumento.

Foi detectada a presença de aglomerados de partículas o que indica a incompleta dispersão do pó de BioS na água (Figura 4.6). Partículas isoladas com tamanhos superiores à $5 \mu\text{m}$ também foram observadas, porém com pouca frequência. A morfologia das partículas foi irregular, não apresentando um formato definido.

Na Figura 4.7, observou-se que os aglomerados eram compostos por partículas inferiores a 1 μm . Além disso, nessa mesma região também verificou-se a presença de partículas isoladas com tamanho em torno de 100 nm (0,1 μm).

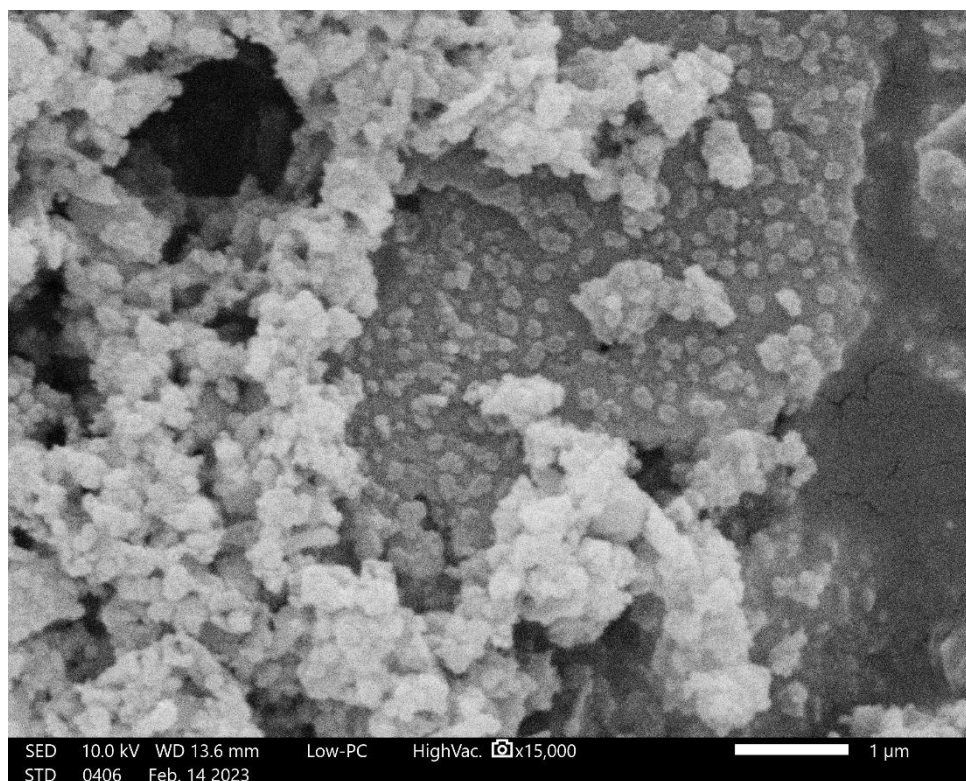


Figura 4.7 – Imagem de MEV da Amostra 17 com alto aumento.

A presença de partículas com tamanhos inferiores a 1 μm pode indicar a eficiência da moagem a 2000 rpm por 120 minutos, embora não tenha sido possível medir com exatidão sua DTP. Os tamanhos reduzidos de partícula e a presença de aglomerados constatada na análise de MEV vão de encontro com a hipótese de que a moagem foi eficiente em reduzir o tamanho das partículas. Entretanto, a obtenção de partículas submicrométricas favorece da aglomeração das mesmas.

4.6 Medida de pH em função do teor de sólidos

Na Figura 4.8, são apresentados os valores de pH em função do tempo para cada uma das suspensões preparadas e contendo 2,5%p, 5,0%p, 10,0%p,

20,0%p e 30,0%p de BioS. Durante os experimentos, notou-se que parte do pó adicionado à água deionizada não se dispersou completamente, especialmente nas suspensões mais concentradas. Assim sendo, após a saturação dos valores de pH (o que ocorre após ~ 10 min.), o béquer contendo as suspensões foi colocado em banho ultrassônico por 1 minuto, com o intuito de desfazer os aglomerados. Em seguida, o pH foi monitorado novamente, o que resultou em uma descontinuidade nos valores medidos (Figura 4.8).

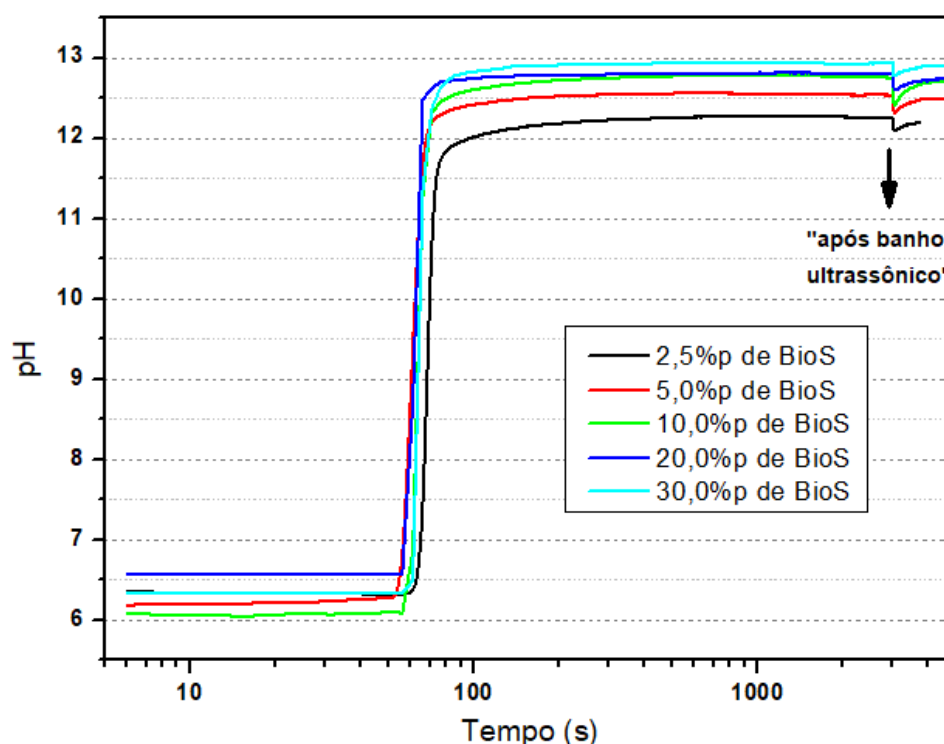


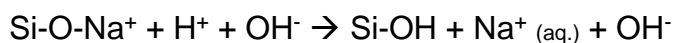
Figura 4.8 – Comportamento do pH das suspensões contendo diferentes teores em %p de BioS à 25°C. A descontinuidade presente em cada uma delas marca o término da primeira análise (sem passar pelo ultrassom) e o início da segunda etapa (após passar pelo ultrassom).

Após a adição do pó de BioS, observou-se um instantâneo aumento do pH. Apesar do rápido aumento inicial, o pH das diferentes suspensões atingiu um valor de saturação em torno de 10 minutos. De forma geral, houve um ligeiro

aumento do pH de saturação com o aumento do teor de BioS, que passou de 12,3 (2,5%p Bios) para 12,9 (30%p Bios) (Figura 4.8).

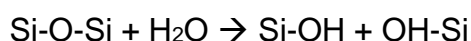
Há três décadas, Hench (1993) [23] comprovou que, quando um vidro bioativo é exposto a um meio aquoso, uma série de reações ocorrem, levando à formação de hidroxicarbonato apatita (HCA) na superfície do vidro. Estas reações foram divididas por Hench em 5 estágios:

- Estágio I: a lixiviação de álcalis (Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Sr^{+2} , etc.) e sua substituição na estrutura do vidro por cátions H^+ ou H_3O^+ do fluido, com a formação de silanol (Si-OH) na superfície do vidro. Um exemplo desta reação para o Bioglass 45S5 seria:

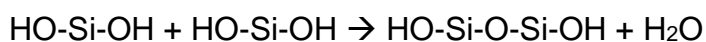


Uma reação similar ocorre para os cátions Ca^{2+} . Esta troca iônica provoca o aumento do pH do meio líquido, gerando uma camada superficial de vidro empobrecida em álcalis.

- Estágio II: ataque da rede de sílica por íons OH^- , promovendo a ruptura das ligações Si-O-Si e liberação de sílica (solúvel) na solução na forma de $\text{Si}(\text{OH})_4$. Conseqüentemente, mais grupos silanol (Si-OH) seriam formados na interface vidro/líquido. Neste caso, a reação seria:



- Estágio III: condensação do $\text{Si}(\text{OH})_4$ e polimerização de sílica na superfície do vidro (empobrecida em álcalis), formando uma camada de sílica-gel (esta etapa ocorre se o $\text{pH} < 9,5$):



O vidro também libera fosfato para o meio líquido. De acordo com um estudo de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) realizado por Pedone *et al.* (2010) [64], o fósforo está presente na forma de um ortofosfato, com carga balanceada por sódio e/ou cálcio, não havendo ligações do tipo P-O-Si . Portanto, o fósforo está isolado da rede de sílica e retira cátions Na^+ e Ca^{2+} de seu papel de modificadores de rede [65]. Isso explica porque o fosfato é rapidamente lixiviado do vidro quando exposto a um ambiente aquoso [66].

- Estágio IV: migração de grupos Ca^+ e PO_4^{3-} da solução para a superfície do vidro, formando uma camada de fosfato de cálcio (Ca-P) amorfa sobre a camada rica em sílica gel.
- Estágio V: incorporação de íons OH^- e CO_3^{2-} presentes no líquido, provocando a cristalização do Ca-P amorfo em HCA.

Para que esta cascata de reações ocorra, a razão entre a área superficial do vidro e o volume do líquido ($A_{\text{sup.}}/V_{\text{sol.}}$) precisa ser de $\sim 0,1 \text{ cm}^{-1}$. Valores muito acima de $0,1 \text{ cm}^{-1}$ inibem a formação de HCA devido à saturação do meio líquido; valores muito abaixo de $0,1 \text{ cm}^{-1}$ também inibem a formação de HCA devido à baixa concentração de íons em solução [67].

Crovace *et al.* (2016) [4] confirmou que as reações que levam à formação da HCA no Biosilicato são as mesmas que ocorrem no caso do Bioglass 45S5. Portanto, o aumento do pH com o tempo (Figura 4.8) já era esperado, uma vez que o BioS em meio aquoso, libera rapidamente íons alcalinos e alcalinos terrosos (principalmente Na^+ e Ca^+); estes, por sua vez, são imediatamente substituídos na estrutura do silicato de cálcio e sódio ($\text{Na}_6\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$) por íons H^+ ou H_3O^+ , o que leva ao aumento do pH da suspensão. Desta forma, é bem provável que as etapas I e II de dissolução do BioS tenham ocorrido rapidamente. A formação de uma fina camada rica em sílica gel na superfície das partículas deve provocar a diminuição da taxa de dissolução do BioS, até a saturação do pH. As etapas posteriores (IV e V) que levariam à formação de HCA não ocorrem, pois a razão $A_{\text{sup.}}/V_{\text{sol.}}$ é muito superior à 0,1.

A faixa de pH de saturação (12,3 – 12,9) é um pouco superior ao valor reportado por Stábile *et al.* (2016) [53], que analisou uma suspensão à base de Bioglass 45S5 (20% em peso, $D_{50} = 5 \mu\text{m}$) e encontrou um valor de saturação de 11,6.

Outra consideração importante é que o pH inicial da água deionizada deveria ser igual a 7, mas seu valor nas suspensões analisadas variou entre 6 e 7. Isto ocorreu provavelmente porque os experimentos foram realizados em dias diferentes e a água deionizada foi exposta ao ar. É conhecido que o CO_2 presente na atmosfera pode ser adsorvido, promovendo a diminuição do pH devido à formação de grupos HCO_3^- . Com relação à análise das suspensões,

após submetê-las ao ultrassom (para a quebra dos aglomerados), foi observado que os valores de pH não sofreram alteração significativa.

4.7 Medida do potencial zeta médio (ξ_{med}) das suspensões selecionadas sem o uso de dispersantes

A primeira etapa de medição do potencial zeta foi realizada para as suspensões contendo 2,5%p, 5%p, 10%p, 20%p e 30%p de BioS sem adição de dispersantes). Para cada suspensão, foram realizadas três medidas, cujos gráficos são mostrados da Figura 4.9 a 4.13. Os valores de ξ_{med} medidos nesse trabalho e os respectivos desvios-padrão atingidos podem ser consultados na Tabela do Apêndice A.

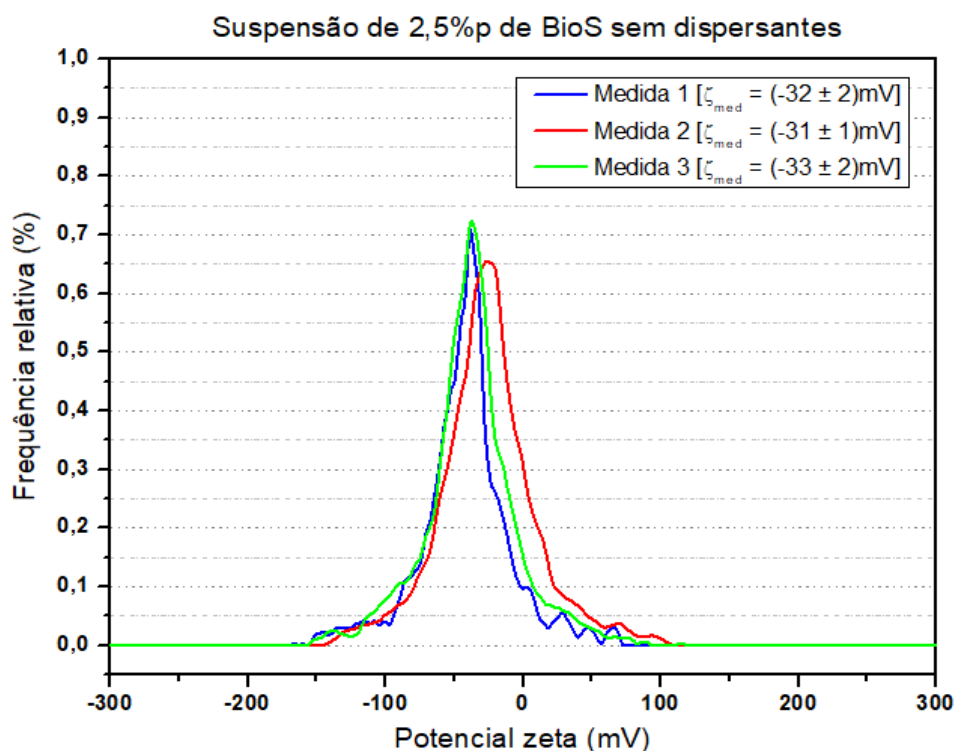


Figura 4.9 – Curvas da frequência relativa do potencial zeta referentes às medidas de três diferentes amostras da suspensão de 2,5%p de BioS, sem a adição de dispersantes.

A partir do gráfico da Figura 4.9, pode-se notar que na suspensão de 2,5%p de BioS o valor limiar do desvio padrão foi atingido. Logo, pode-se dizer que as medições foram precisas. Além disso, as curvas foram bem definidas. Já os valores de $\xi_{\text{méd}}$ foram bastante próximos, o que possibilita dizer que as medidas foram reprodutíveis.

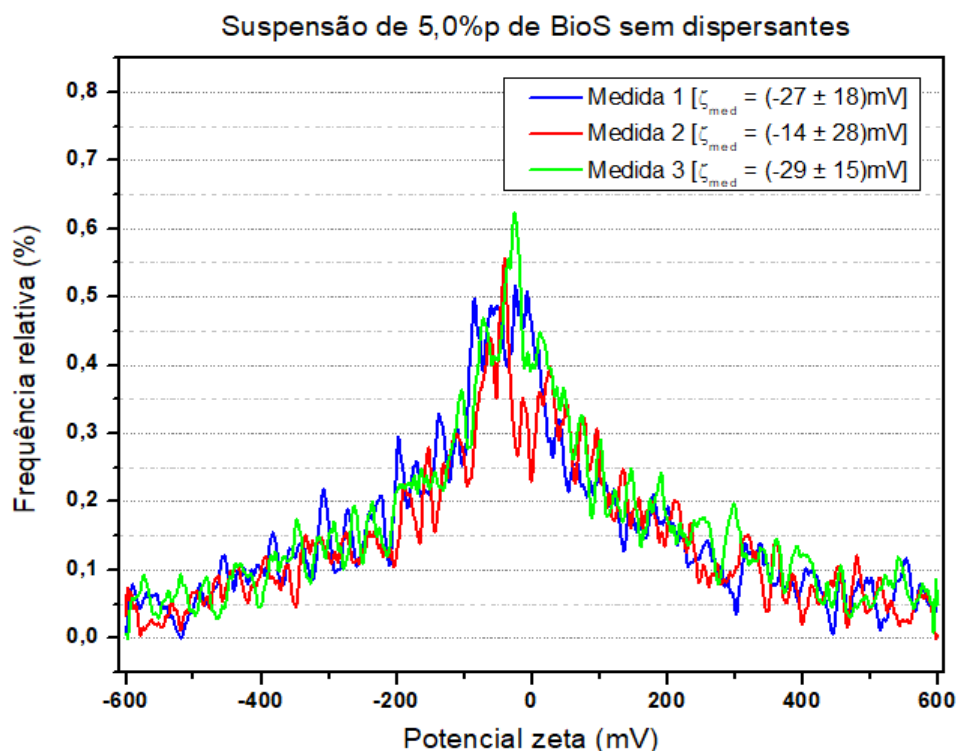


Figura 4.10 – Curvas da frequência relativa do potencial zeta referentes às medidas de três diferentes amostras da suspensão de 5,0%p de BioS, sem a adição de dispersantes.

Pelo gráfico da Figura 4.10 fica evidente que o ξ não se comportou de uma forma estável para na suspensão de 5,0 de BioS. Os valores de $\xi_{\text{méd}}$ exibiram grandes variações, o que indica que as medidas não foram reprodutíveis. Ademais, os valores de desvio padrão foram bastante altos, sendo que o valor limiar não foi atingido nem mesmo após a realização de mil corridas (número limite do equipamento). Uma segunda análise foi feita medindo novamente uma outra suspensão de mesma concentração. No entanto, os valores de frequência do potencial zeta foram muito próximos. Sendo assim, a

medida não foi precisa para a suspensão nessa concentração e não foi possível compreender o motivo do comportamento anteriormente descrito.

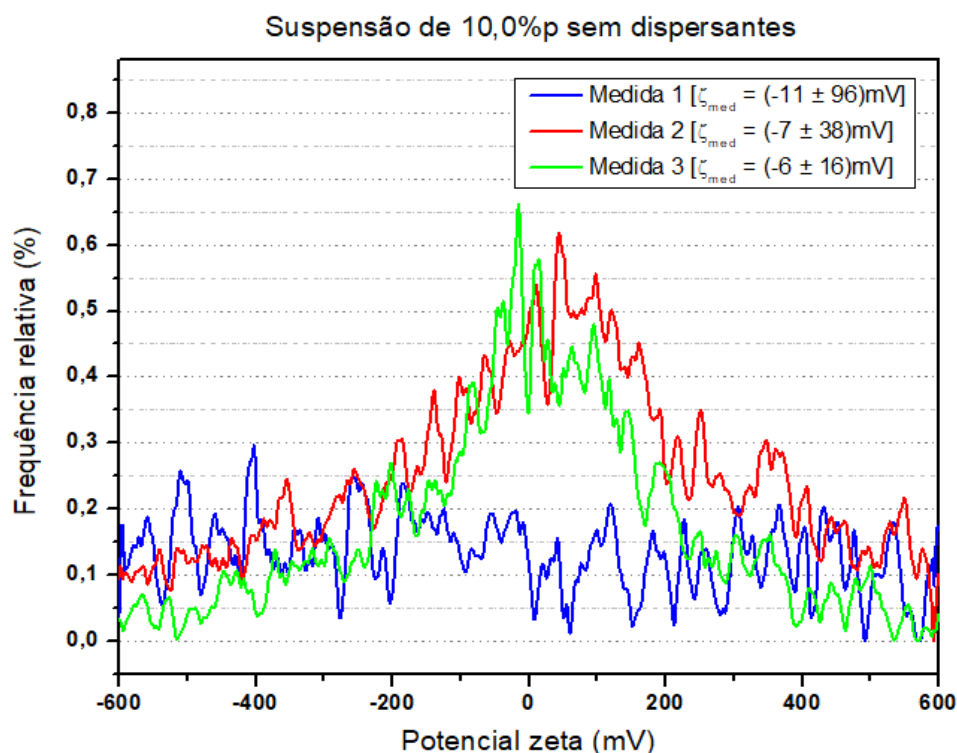


Figura 4.11 – Curvas da frequência relativa do potencial zeta referentes às medidas de três diferentes amostras da suspensão de 10,0%p de BioS, sem a adição de dispersantes.

O gráfico da Figura 4.11 mostra que na suspensão de 10,0%p de BioS, o ξ também não se comportou de uma forma estável. Os valores de ξ_{med} exibiram grandes variações nas três medições, o que indica que as medidas não foram reproduzíveis. Os valores de desvio padrão foram bastante altos e o valor limiar também não foi atingido após a realização das mil corridas. Logo, a medida não foi precisa para a suspensão nessa concentração. Assim, como na suspensão de 5,0%p de BioS não foi possível compreender o motivo do comportamento da suspensão de 10,0%p.

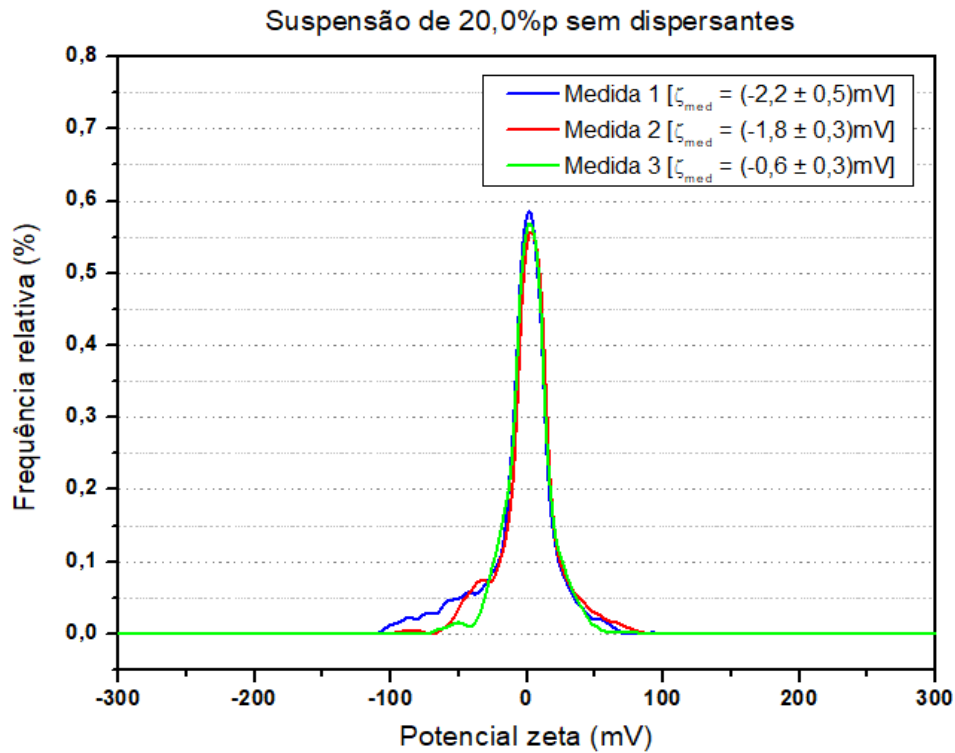


Figura 4.12 – Curvas da frequência relativa do potencial zeta referentes às medidas de três diferentes amostras da suspensão de 20,0 %p de BioS, sem a adição de dispersantes.

Já na suspensão de 20,0%p de BioS (Figura 4.12) o desvio padrão não atingiu o valor limiar. Apesar disso, os valores muito baixos do mesmo, o perfil bem definido da curva e os valores próximos de $\xi_{\text{méd}}$ levam a crer que a medição foi precisa e reprodutível.

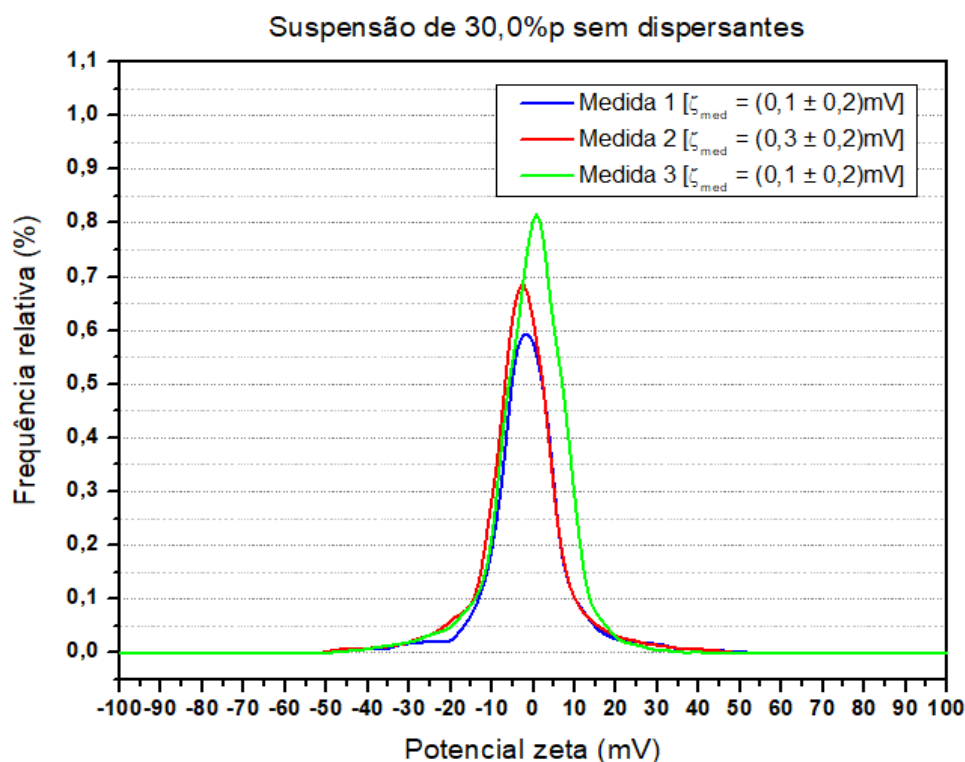


Figura 4.13 – Curvas da frequência relativa do potencial zeta referentes às medidas de três diferentes amostras da suspensão de 30,0%p de BioS, sem a adição de dispersantes.

Assim, como na suspensão de 20,0%p de BioS (Figura 4.12) o desvio padrão não atingiu o valor limiar na suspensão de 30,0%p de BioS (Figura 4.13). No entanto, as curvas obtidas apresentaram valores baixos de desvio padrão, perfis bem definidos e valores próximos de $\xi_{\text{méd}}$. Portanto, pode-se dizer que a medição foi precisa e reproduzível.

Os valores iniciais negativos de potencial zeta são um resultado da formação de grupos Si-OH na superfície das partículas, que possuem carga negativa em um meio aquoso [68]. O valor negativo de ξ também foi observado por STÁBILE *et al.* (2016) [53] em uma suspensão diluída (0,05%vol.) à base de Bioglass 45S5; neste estudo, ξ variou de 0 mV (para um pH = 7) a -50 mV (para um pH = 10,5) e o ponto isoelétrico ocorreu para um pH de 6,8.

Outra constatação muito importante pode ser vista na Figura 4.14. O potencial zeta médio ($\xi_{\text{méd}}$) se aproximou de zero ao aumentar o teor de BioS, o que indica que a suspensão ficou mais instável à medida em que o teor de BioS

aumentou. Era esperado que isso acontecesse uma vez que com um maior número de partículas de BioS imersas na água, a distância entre as mesmas diminui. Com isso, aumenta a probabilidade de haver atração entre essas partículas.

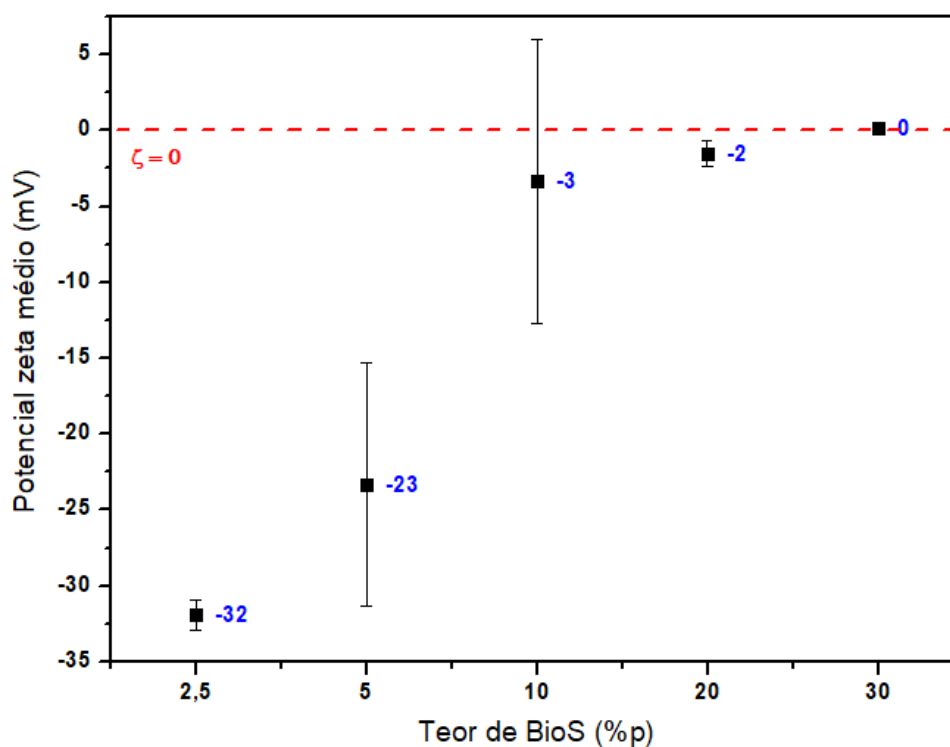


Figura 4.14 – Potencial zeta médio (ξ_{med}) das suspensões contendo 2,5, 5,0, 10,0, 20,0 e 30,0%p de BioS sem a adição de dispersantes. As barras de erro indicam o desvio padrão de três medidas.

4.8 Tentativa de estabilização eletrostática através do ajuste do pH da suspensão

O pH das suspensões contendo BioS estabiliza-se na faixa de 12,3-12,9. Porém, era necessário conhecer como o potencial zeta variava com o pH da suspensão. Assim sendo, para o ajuste do pH, foi utilizado ácido clorídrico (HCl) com concentração de 38% (P.A.-A.C.S. - Synth), o qual foi gotejado à suspensão com auxílio com uma bureta. Ao longo desse processo o pH foi medido com o

pHmetro e a suspensão permaneceu sob agitação. Um termopar foi colocado na suspensão para detectar variações de temperatura. Para este teste, inicialmente foi selecionada a suspensão contendo 30%p de BioS.

Ao adicionar o HCl, o valor do pH foi decaindo até 8,23 após aproximadamente 6 minutos (Figura 4.15). Paralelamente, a temperatura da suspensão aumentou de 26,9°C para 36,5°C nesse intervalo de tempo.

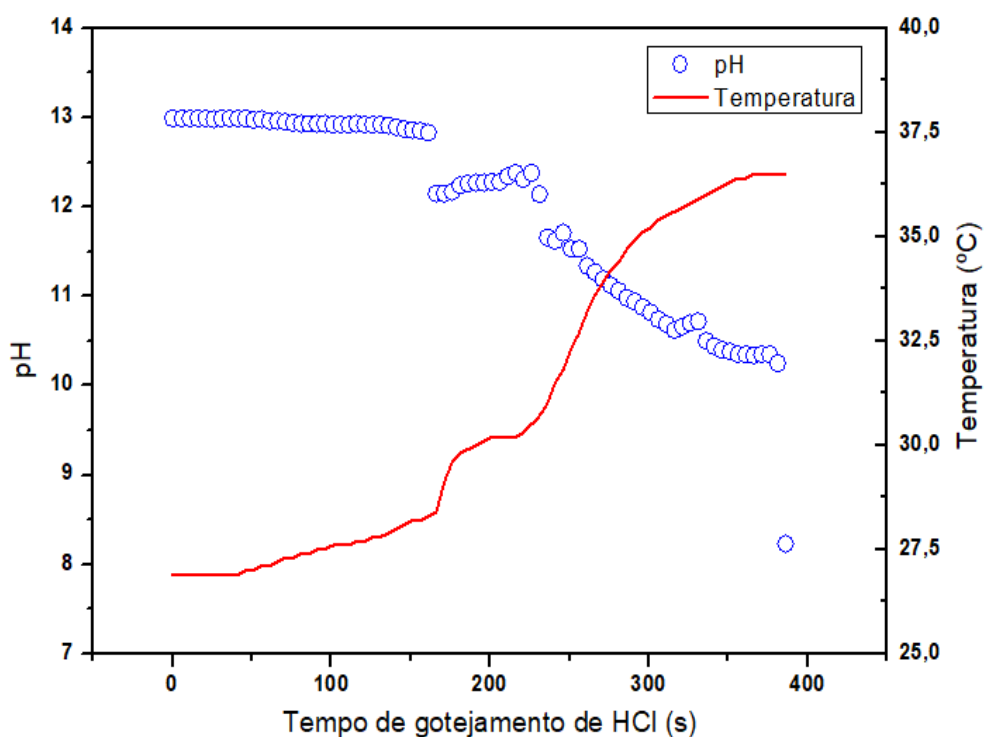


Figura 4.15 – Comportamento do pH e da temperatura da suspensão aquosa de 30,0% de BioS quando adicionado HCl.

Outro ponto interessante foi a observação da gelificação da suspensão (Figura 4.16).

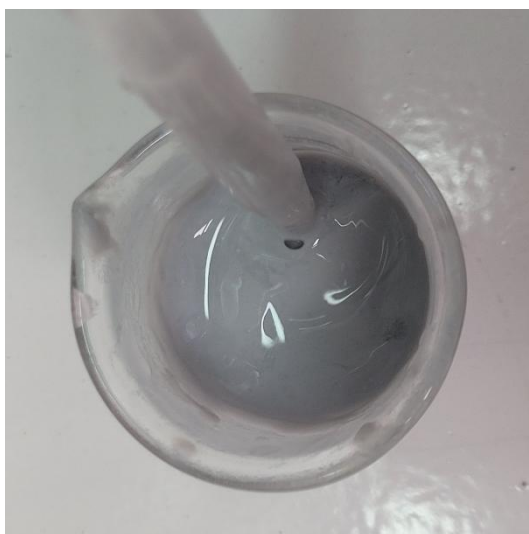


Figura 4.16 – Suspensão de 30%p de BioS gelificada após a adição de HCl.

Como já discutido anteriormente, no estágio II de dissolução do BioS ocorre a quebra das ligações Si-O-Si, o que acarreta na liberação do silício para o meio na forma de silanois ($\text{Si}(\text{OH})_4$). No estágio III, os grupos $\text{Si}(\text{OH})_4$ condensam-se caso o pH seja inferior 9,5, formando a sílica-gel polimerizada. É possível que esse evento tenha ocorrido com a suspensão de 30%p que recebeu a adição de HCl. Isso porque, conforme o gráfico da Figura 4.15, o pH chegou a 8,2, valor inferior à 9,5. Logo, há a possibilidade que gelificação tenha ocorrido por esse motivo.

Já para tentar compreender a influência do HCl na gelificação, assim como no aumento da temperatura, foi necessário recorrer a alguns estudos envolvendo a produção de sílica pelo método de sol-gel. De forma resumida, a gelificação se refere à transformação do sol em um gel úmido [69], e ocorre através das reações que hidrólise e policondensação [70].

Como foi utilizado o HCl, a hidrólise ocorrida nesse caso foi uma hidrólise ácida do BioS, cuja matriz é composta pela sílica (SiO_2). Ivassechen (2016) [71] abordou os estágios da formação de sílica gel, mencionando as reações de hidrólise ácida e condensação ácida cujos mecanismos foram resumidos nas Figuras 4.17 e 4.18, respectivamente.

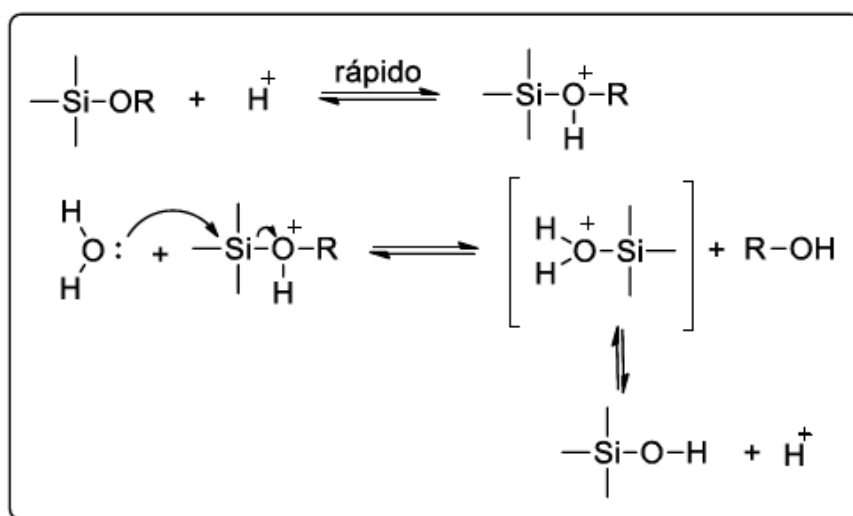


Figura 4.17 – Esquema dos mecanismos da reação de hidrólise ácida da sílica [72].

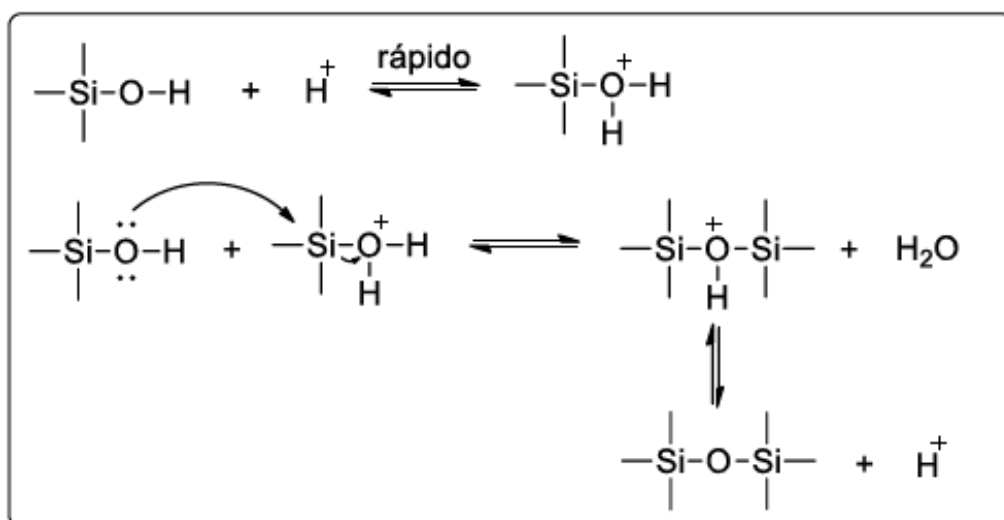


Figura 4.18 – Esquema dos mecanismos da reação de condensação ácida da sílica [72].

Pela observação dos esquemas acima, ambas reações são reversíveis. Além disso, na hidrólise os grupos ($-\text{OR}$) são substituídos por grupos hidroxila ($-\text{OH}$) levando à formação dos grupos silanóis ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$). Isso ocorre em função de um ataque nucleofílico do oxigênio contido na água sobre o átomo de silício [70]. Ainda de acordo com Ponton, Warlus e Griesmar (2002) [70], o HCl e outros

ácidos como o HF e o HNO₃, podem atuar como catalisadores, aumentando a cinética de reação de hidrólise.

A reação de condensação, por sua vez, faz com que os grupos silanóis deem origem a ligações de grupos siloxano ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$) com eliminação de água [71].

Com relação à influência do HCl propriamente dita, inicialmente é possível notar que este se solubiliza em água gerando os íons H⁺ e Cl⁻, sendo que o primeiro participa das reações de hidrólise e condensação. Além disso, de acordo com Brinker e Scherer (2013) [73], este ácido atua como catalisador na hidrólise dos alcóxidos tetrafuncionais, que são precursores destinados à síntese de géis de sílica. A esse respeito, o estudo realizado por Donatti *et al.* (2003) [74] fornece alguns resultados interessantes. Um dos temas abordados foi a hidrólise do Tetraetil Ortosilicato (TEOS), um precursor utilizado para a obtenção de vidros silicatos bioativos pelo processo sol-gel. Nesse sentido, o autor observou que houve uma liberação de calor produzida pela reação de hidrólise, o que levou a um aumento da temperatura da mistura de TEOS, água e HCl [74]. O aumento da temperatura foi constatado pela observação de um pico exotérmico após o início da sonificação, ou seja, da aplicação de ondas sonoras para agitar as partículas na solução [75].

4.9 Avaliação de diferentes tipos de dispersantes

Como descrito no item 3.12, foram avaliados três dispersantes diferentes: o ácido poliacrílico (PAA), o poliacrilato de amônio (NH₄PA) e o poliálcool vinílico (PVA). Além disso, para as medidas de potencial zeta, selecionamos duas concentrações, sendo uma delas concentrada (30% p BioS) e outra diluída (2,5% p BioS).

Os gráficos das Figuras 4.19-4.21 apresentam as frequências relativas do potencial zeta para as suspensões de 30,0%p de BioS contendo 0,5%p de PAA, NH₄PA e PVA, respectivamente. Para cada amostra, foram realizadas três medidas.

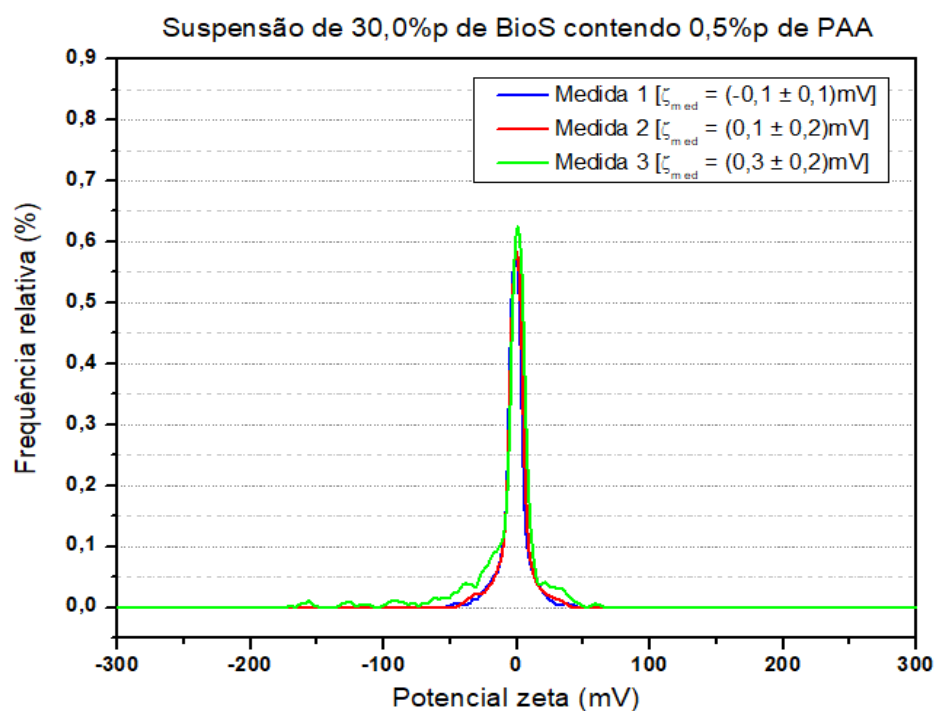


Figura 4.19 – Medidas da frequência relativa do potencial zeta na suspensão de 30%p de BioS contendo 0,5%p de PAA.

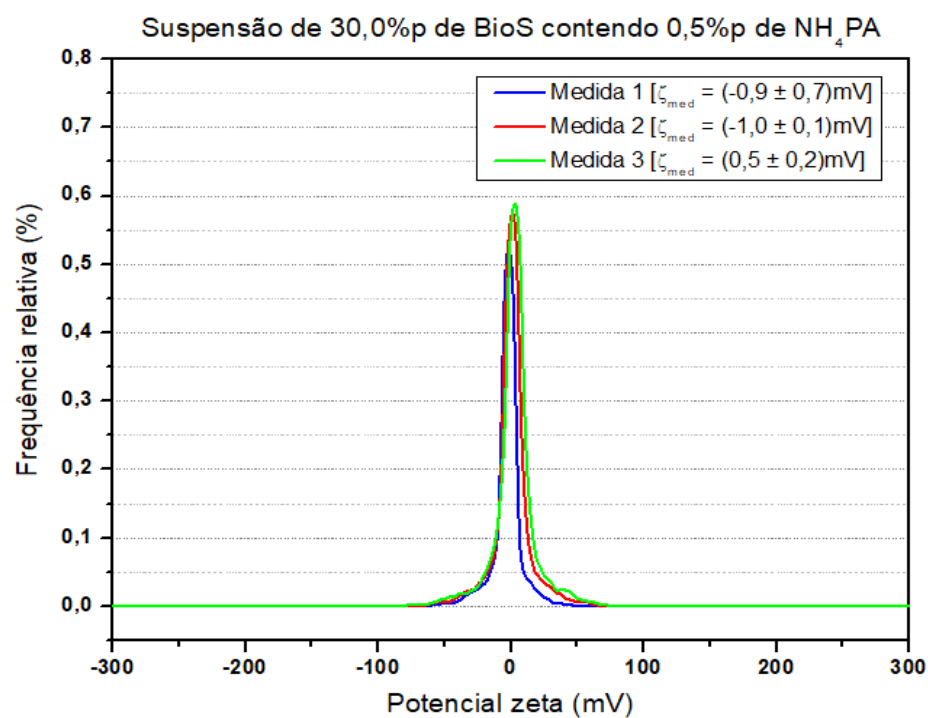


Figura 4.20 – Medidas da frequência relativa do potencial zeta na suspensão de 30%p de BioS contendo 0,5%p de NH₄PA.

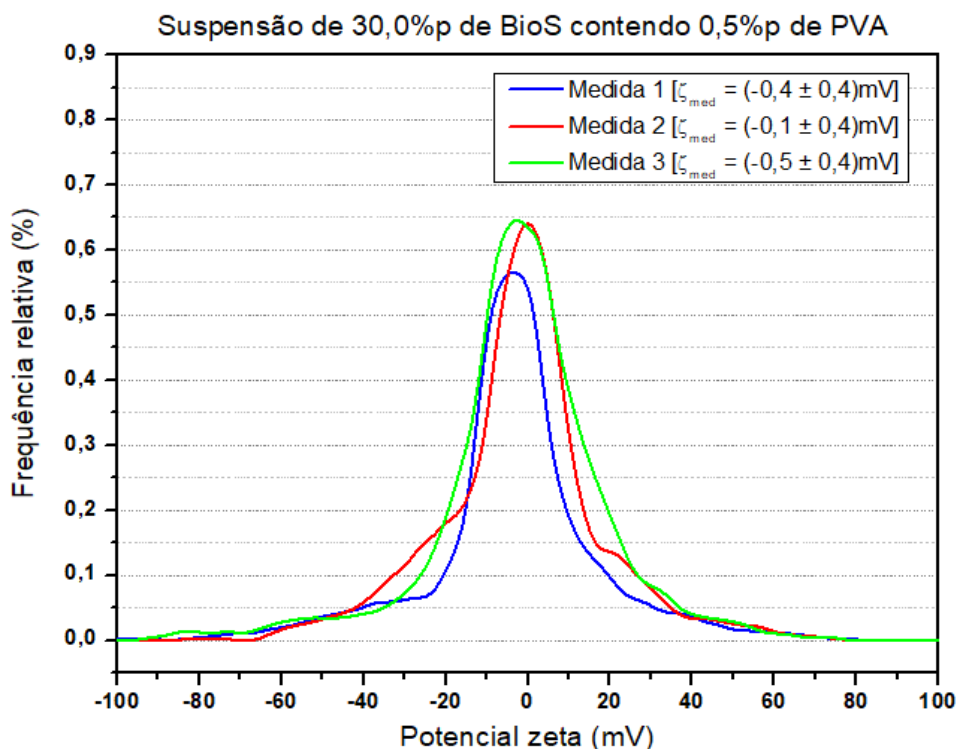


Figura 4.21 – Medidas da frequência relativa do potencial zeta na suspensão de 30%p de BioS contendo 0,5%p de PVA.

Os resultados para 0,5%p de PAA e NH_4PA foram muito semelhantes, sendo todas as medidas estáveis e com variações pouco significativas. Já o perfil das curvas referentes à 0,5%p de PVA foi diferenciado e com variações maiores entre si. Apesar disso, essas variações não foram muito significativas. Com relação à estabilidade das medidas, pode-se dizer que a mesma foi maior nas amostras contendo 0,5% de PAA e NH_4PA . Já com relação ao ξ_{med} , os valores calculados pelo software foram muito próximos a zero.

Isso indica que a adição de teores de 0,5%p de PAA, NH_4PA e PVA não afetou o potencial zeta da suspensão, quando comparada à suspensão pura de 30%p de BioS (Figura 4.13). Em outras palavras, a adição de 0,5%p de dispersantes não foi capaz de estabilizar as suspensões de 30%p de BioS. Os desvios padrões, por sua vez, foram bastante baixos, o que mostra que as medidas foram estáveis.

Já os gráficos das Figuras 4.22-4.24 apresentam as frequências relativas do potencial zeta para as suspensões de 30,0%p de BioS contendo 1,0%p de PAA, NH₄PA e PVA, respectivamente.

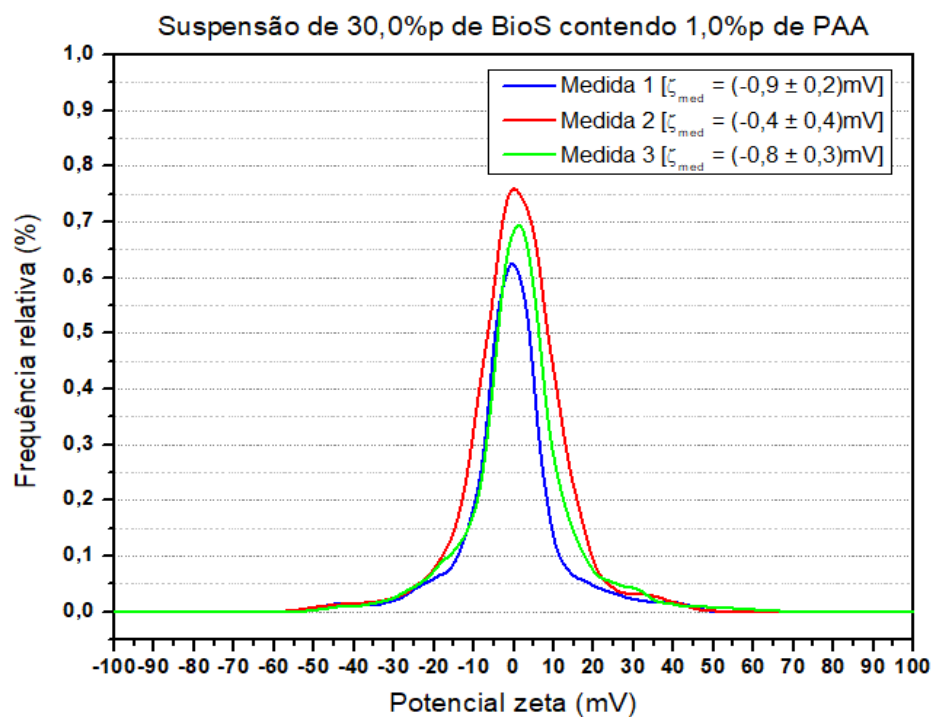


Figura 4.22 – Medidas da frequência relativa do potencial zeta na suspensão de 30%p de BioS contendo 1,0%p de PAA.

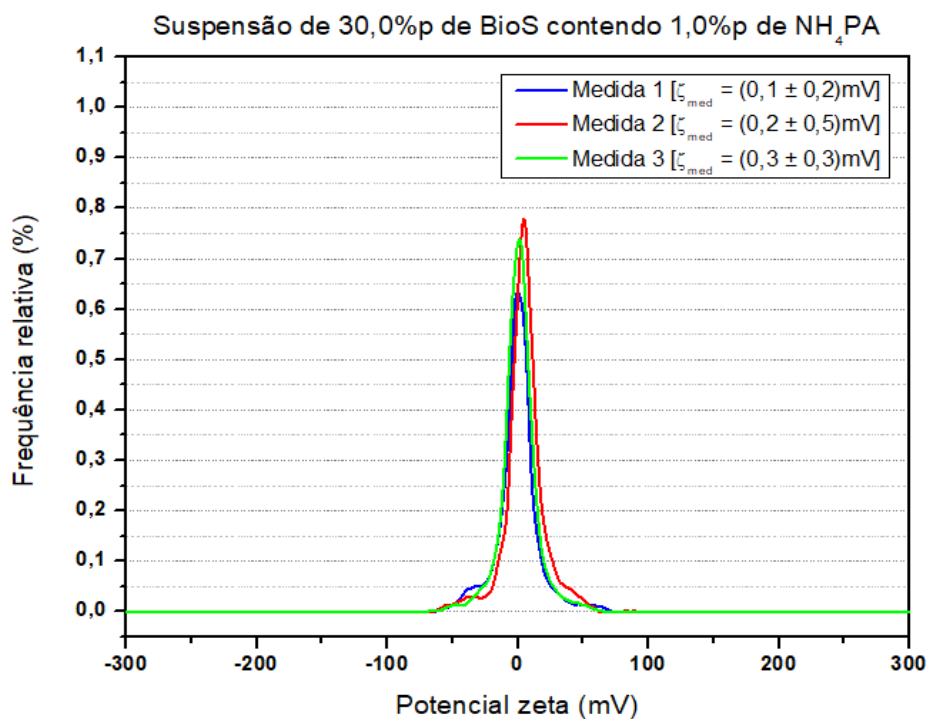


Figura 4.23 – Medidas da frequência relativa do potencial zeta na suspensão de 30%p de BioS contendo 1,0%p de NH_4PA .

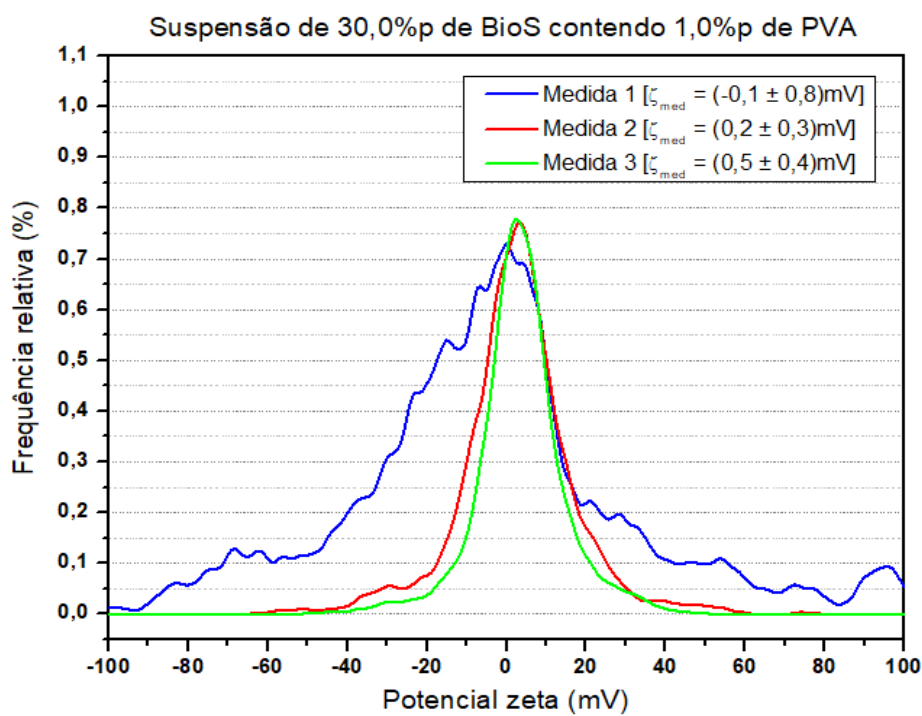


Figura 4.24 – Medidas da frequência relativa do potencial zeta na suspensão de 30%p de BioS contendo 1,0%p de PVA.

Os resultados para 1,0%p de PAA, NH₄PA e PVA foram muito semelhantes, em se tratando dos valores de ξ_{med} . Em todos os casos, o pico ficou em valores muito próximos de zero. As medidas para 1,0%p de PAA e NH₄PA foram estáveis e com algumas varrições entre si no que se refere à frequência dos picos. O perfil das curvas para ambos dispersantes foi diferente. Os desvios padrões foram baixos, o que indica que as medidas foram precisas. Apesar disso, a adição de 1,0%p de cada um dos três dispersantes não afetou significativamente no potencial zeta da suspensão de 30,0%p de BioS (Figura 4.13). Logo, esse teor de dispersante não foi capaz de estabilizar a suspensão de 30%p de BioS.

Os gráficos com os resultados para as suspensões de 30,0%p de BioS contendo 2,5%p de PAA, NH₄PA e PVA são mostrados nas Figuras 4.25, 4.26 e 4.27, respectivamente.

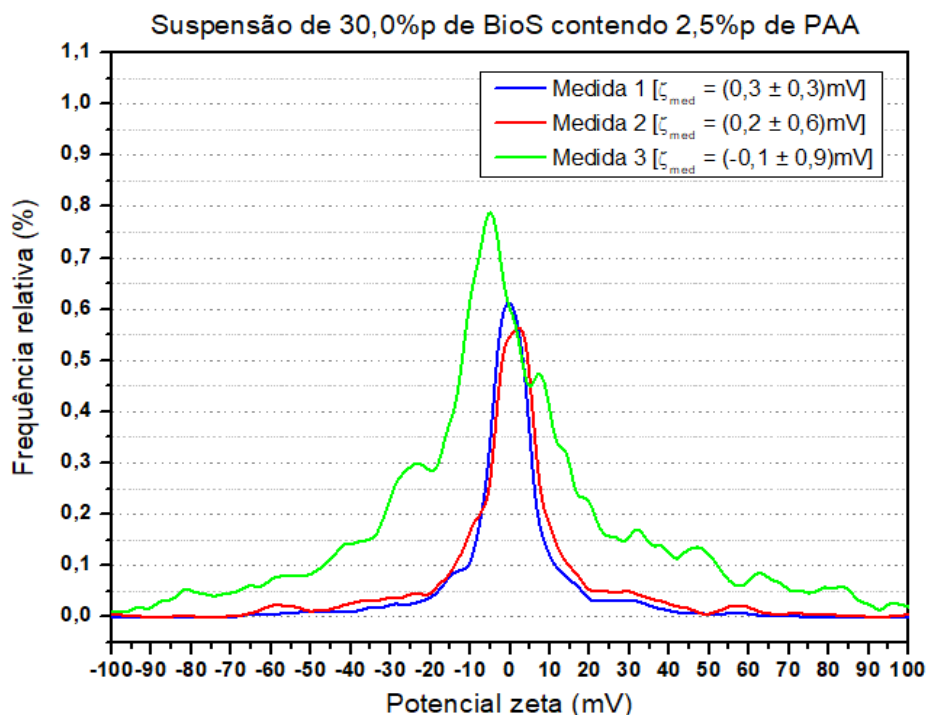


Figura 4.25 – Medidas da frequência relativa do potencial zeta na suspensão de 30%p de BioS contendo 2,5%p de PAA.

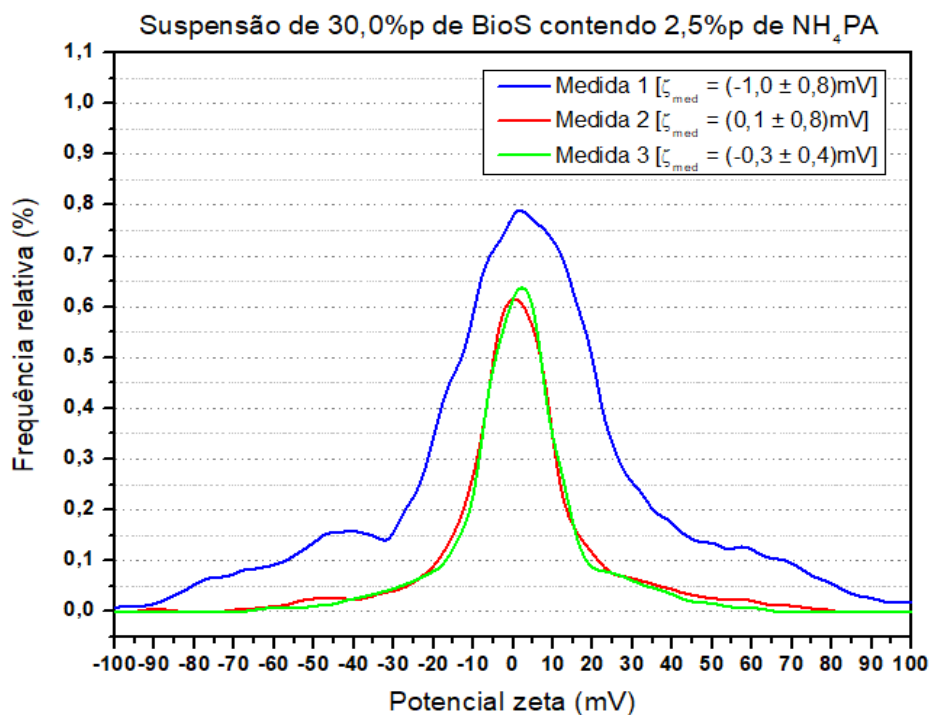


Figura 4.26 – Medidas da frequência relativa do potencial zeta na suspensão de 30%p de BioS contendo 2,5%p de NH₄PA.

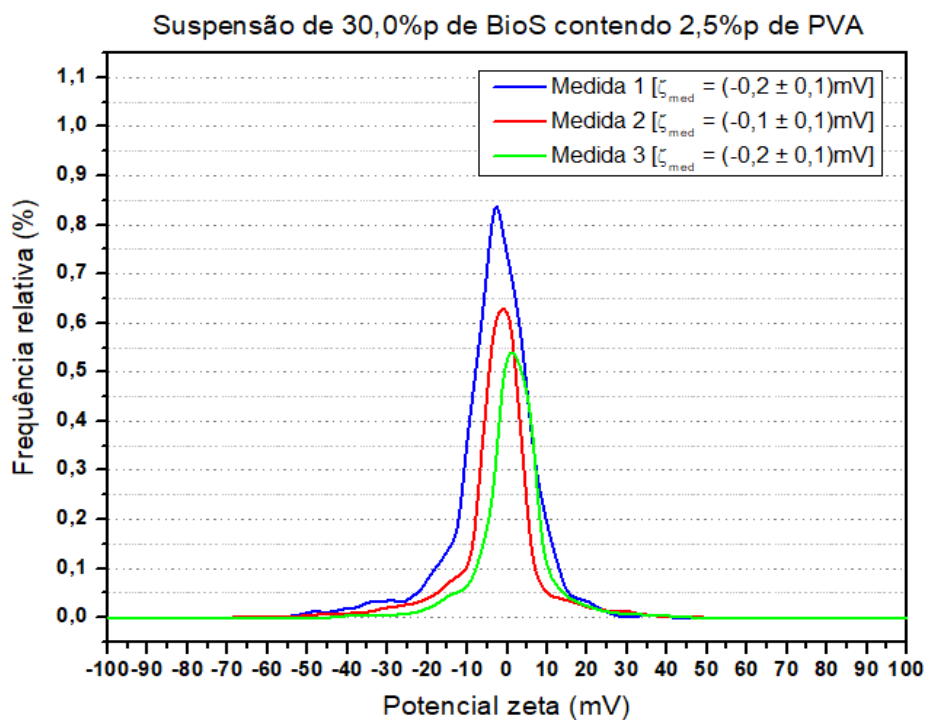


Figura 4.27 – Medidas da frequência relativa do potencial zeta na suspensão de 30%p de BioS contendo 2,5%p de PVA.

Os resultados para 2,5%p para cada dispersante se diferiram entre si. O PAA apresentou as duas primeiras medidas com estabilidade apenas e o NH₄PA as duas últimas. Para as medidas estáveis de ambos a frequência dos valores de pico foi levemente maior para o NH₄PA. Já para 2,5%p de PVA todas as três medidas foram estáveis, mas as frequências dos valores de picos foram bem diferentes entre si. Já com relação a ξ_{med} , para os três dispersantes os picos das curvas se deram valores muito próximos a zero. Isso indica que a adição de teores de 2,5%p de PAA, NH₄PA e PVA não afetou no potencial zeta da suspensão, quando comparada à suspensão pura de 30,0%p de BioS (Figura 4.13). Os desvios padrões foram baixos, o que indica que as medidas foram precisas.

Cabe ressaltar também que em todas medidas de suspensões com 30,0%p de BioS usando dispersantes o valor limiar do desvio padrão não foi atingido (Tabela A – Apêndice A). Muitas vezes esse valor foi próximo ou superior à medida correspondente. No entanto, como as medidas exibiram valores muito próximos de zero, pode-se dizer que houve precisão na medida.

A Figura 4.28 apresenta o valor ξ_{med} obtidos a partir da variação dos teores dos dispersantes selecionados.

Suspensão de 30,0%p de BioS contendo 0,5, 1,0 e 2,5%p de dispersantes

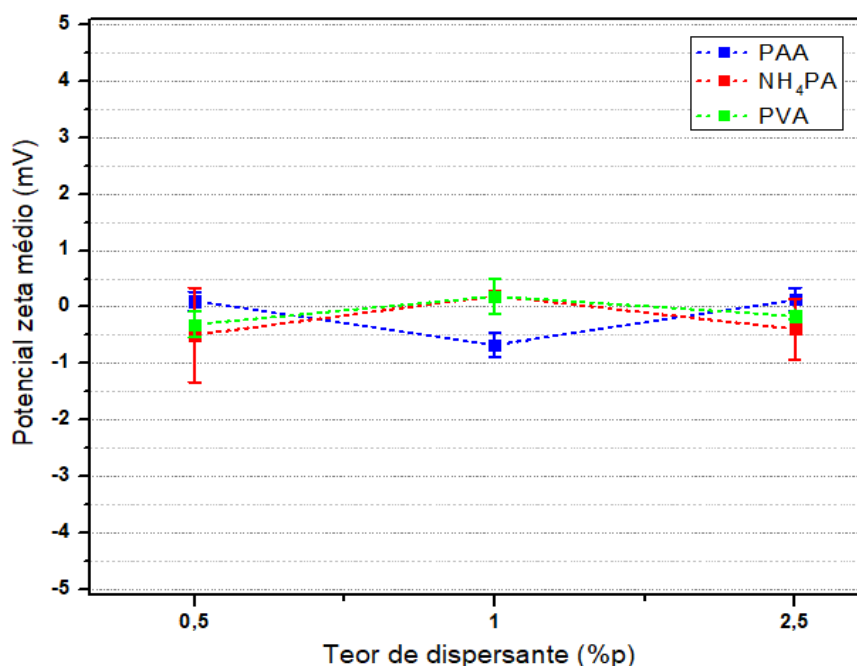


Figura 4.28 – ξ_{med} das suspensões contendo 30,0%p de BioS com a adição de teores de 0,5, 1,0 e 2,5%p de PAA, NH₄PA e PVA. As barras de erro indicam o desvio padrão de três medidas.

Nota-se que não houve efeito significativo dos três dispersantes em nenhuma das três concentrações avaliadas uma vez que os valores de ξ_{med} foram muito próximos de zero. Assim, nenhum dos três dispersantes foi capaz de estabilizar a suspensão visto que os valores de potencial zeta por eles proporcionados foram muito próximos dos valores da suspensão de 30,0%p sem dispersantes (Figura 4.13).

Posteriormente, foram realizados testes com os mesmos dispersantes nas mesmas concentrações, mas para suspensões contendo 2,5%p de BioS. Cabe ressaltar aqui que, embora essa suspensão seja a mais diluída dentre as suspensões analisadas no item 4.7, a mesma é duas ordens de grandeza maior que a suspensão analisada no estudo de Cabanas-Polo e Boccaccini (2015) [14] (principal trabalho citado no item 2.5) cujo teor do Bioglass 45S5 foi de 0,01%p.

Inicialmente, as suspensões de 2,5%p de BioS receberam a adição de 0,5%p de dispersante. Nesse teste foi feito um set de medida para o PAA (Figura

4.29), dois sets para o NH_4PA (Figuras 4.30 e 4.31) e três sets para o PVA (Figuras 4.32-4.34).

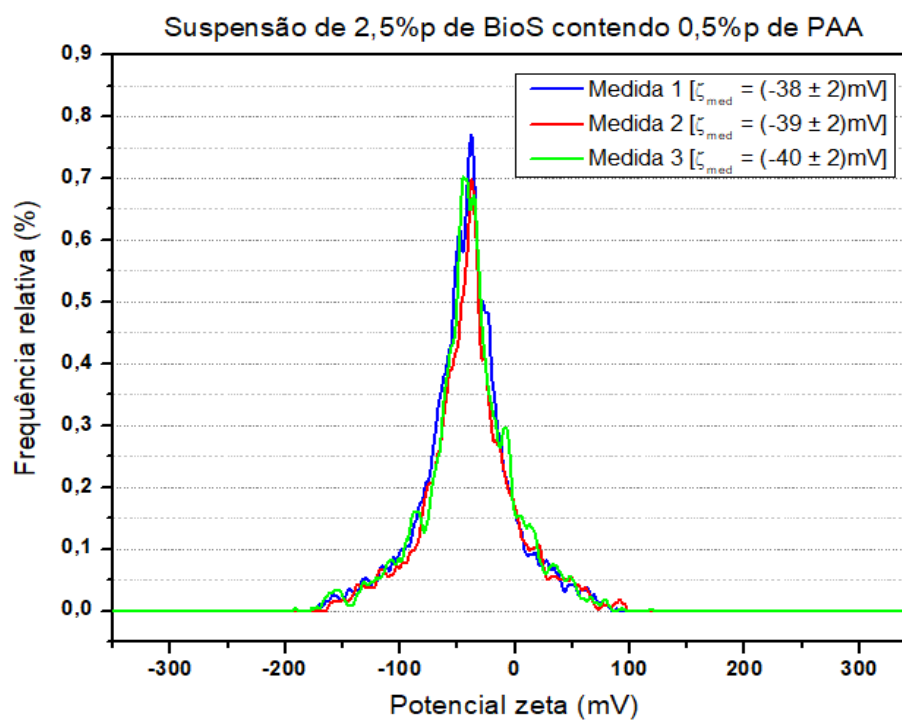


Figura 4.29 – Medidas da frequência relativa do potencial zeta na suspensão de 2,5%p de BioS contendo 0,5%p de PAA.

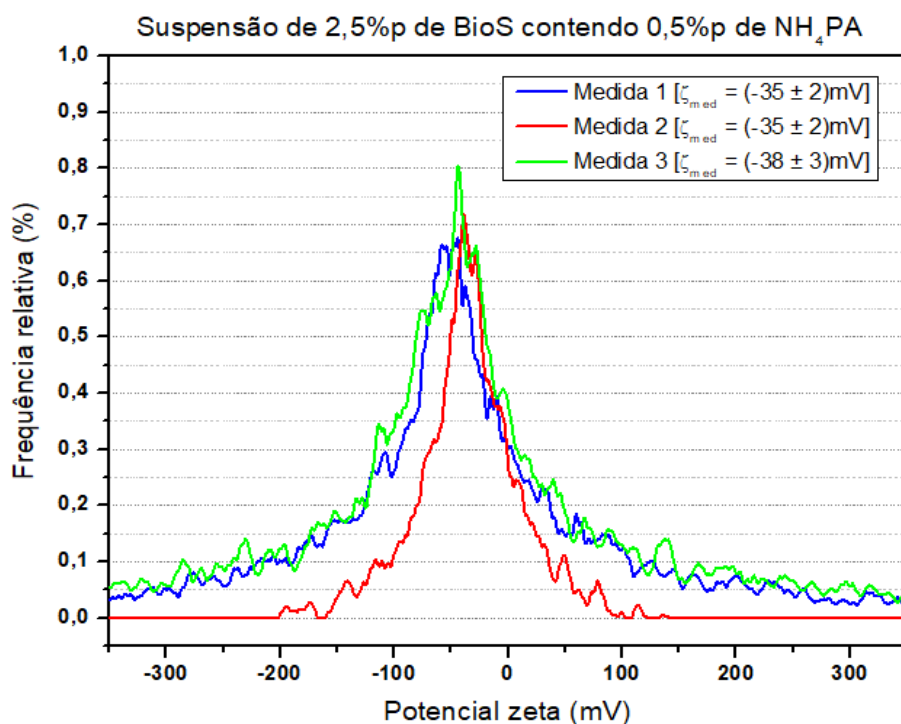


Figura 4.30 – Primeiro set de medidas da frequência relativa do potencial zeta na suspensão de 2,5%p de BioS contendo 0,5%p de NH₄PA.

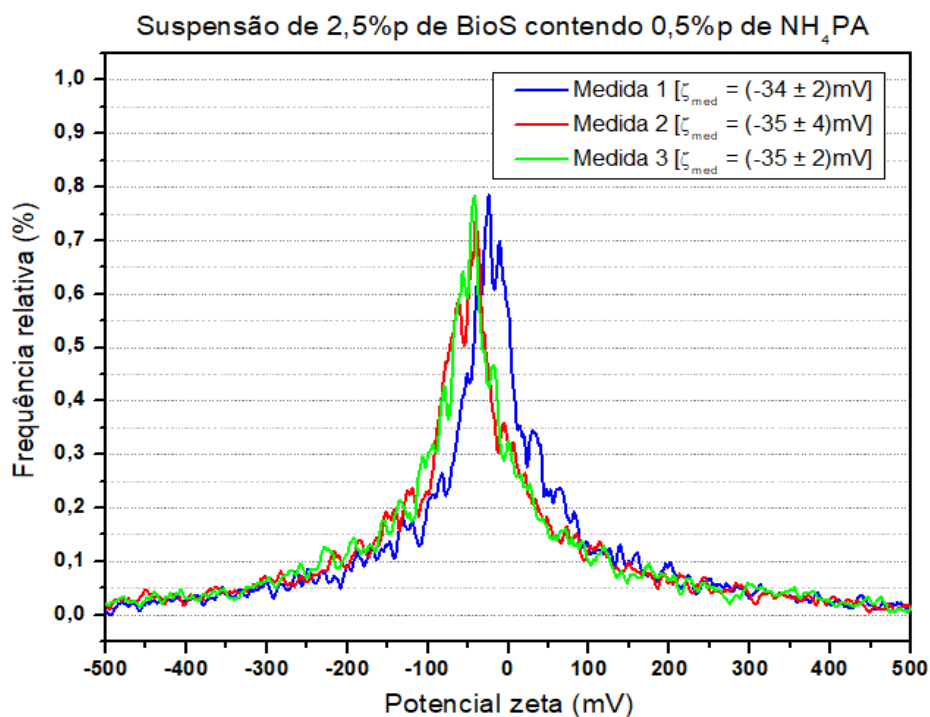


Figura 4.31 – Segundo set de medidas da frequência relativa do potencial zeta na suspensão de 2,5%p de BioS contendo 0,5%p de NH₄PA.

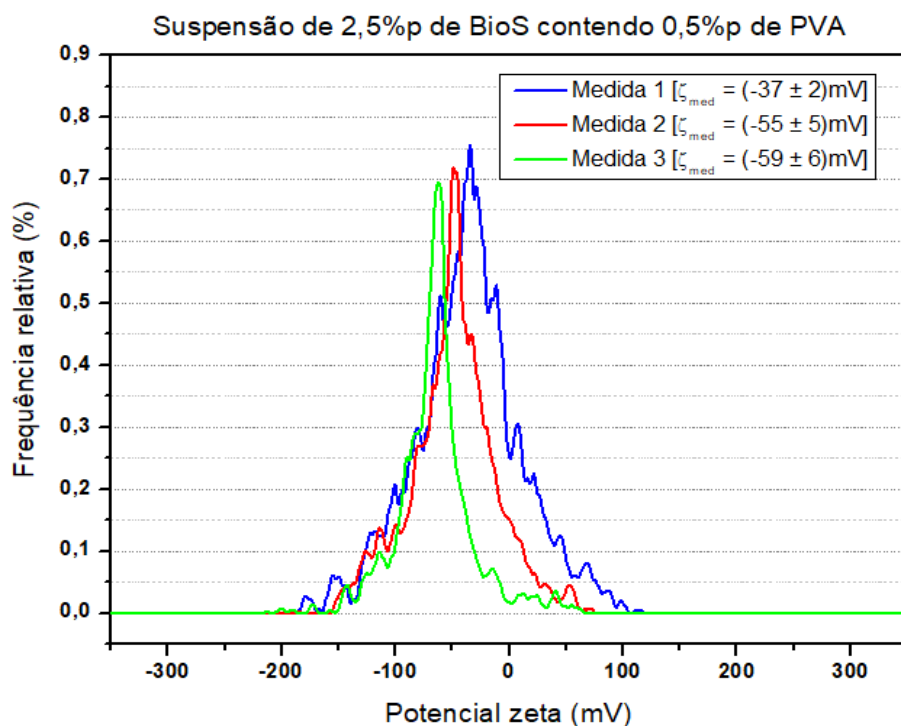


Figura 4.32 – Primeiro set de medidas da frequência relativa do potencial zeta na suspensão de 2,5%p de BioS contendo 0,5%p de PVA.

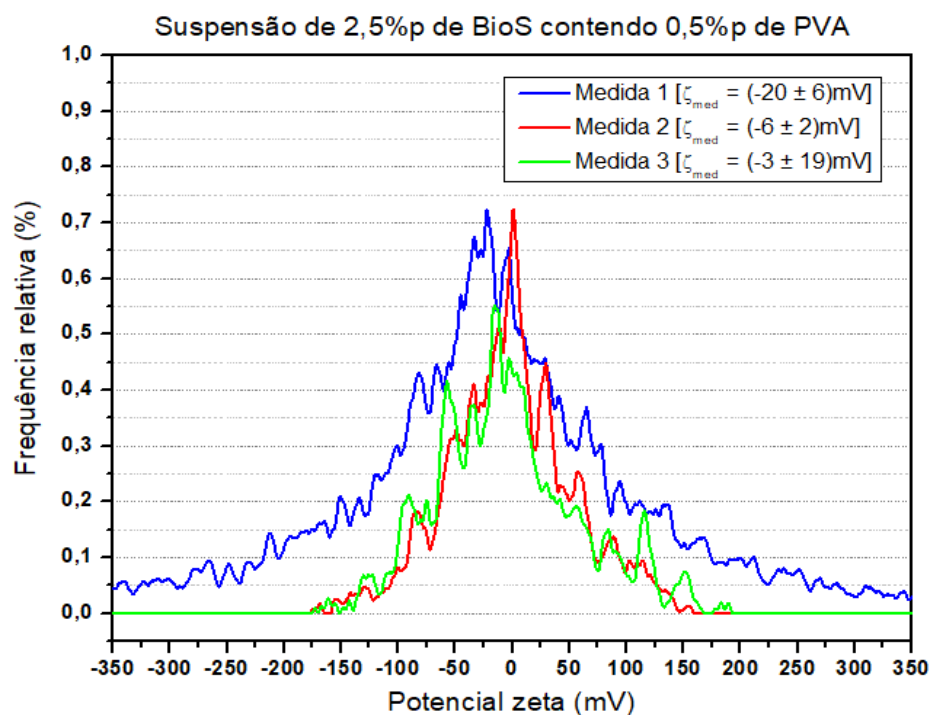


Figura 4.33 – Segundo set de medidas da frequência relativa do potencial zeta na suspensão de 2,5%p de BioS contendo 0,5%p de PVA.

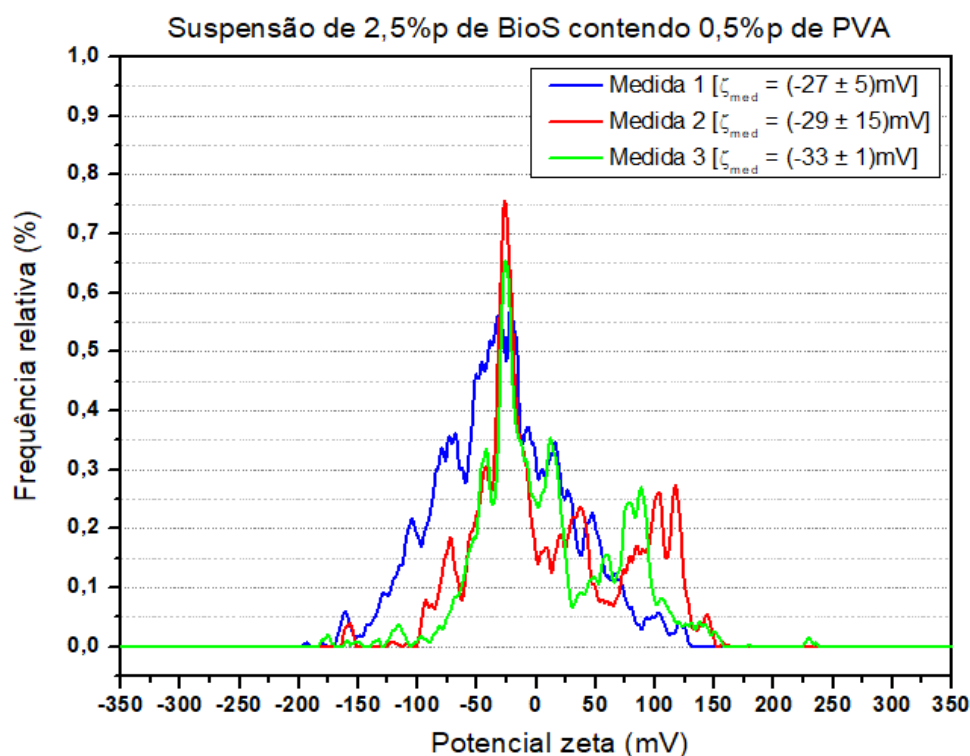


Figura 4.34 – Terceiro set de medidas da frequência relativa do potencial zeta na suspensão de 2,5%p de BioS contendo 0,5%p de PVA.

Com relação à adição de 0,5%p de PAA (Figura 4.29) pode-se notar que ξ_{med} foi superior aos valores de potencial zeta médio exibidos pela suspensão de 2,5%p de BioS sem dispersantes (Figura 4.9). Assim, a adição de 0,5%p de PAA não foi eficiente na estabilização da suspensão, uma vez que os valores de potencial zeta se afastaram pouco de zero. Além disso, as três medidas da adição de PAA (Figura 4.29) foram reproduzíveis, algo constatado pelo perfil das curvas e pelo baixo valor dos desvios padrões.

Sobre a adição de 0,5% de NH_4PA , os dois sets de medição (Figuras 4.30 e 4.31) realizados apresentaram resultados praticamente idênticos. A magnitude do potencial zeta médio, embora inferior à exibida após a adição de 0,5%p de PAA, foi superior à magnitude do potencial zeta médio da suspensão de 2,5%p de BioS puro (Figura 4.9), que foi de -32mV . Assim, a adição de 0,5%p de NH_4PA também não levou à estabilização da suspensão de 2,5%p de BioS. Os valores dos desvios padrões também foram baixos, o que indica que as medidas foram precisas.

Já com a adição de 0,5%p de PVA, a suspensão não atingiu valores estáveis de potencial zeta médio, o que é constatado pela diferença nos três sets de medida realizados e pelos altos valores de desvio padrão exibidos com frequência. No primeiro set de medida (Figura 4.32) os valores do potencial zeta aumentaram significativamente de uma medida para outra, com desvios um pouco superiores aos desvios vistos para outros dispersantes. O perfil exibido pela curva também indicou que os valores do potencial zeta variaram pouco. No segundo e terceiro sets (Figuras 4.33 e 4.34) houve altos valores de desvio padrão e o perfil das curvas indicando grande variação dos valores do potencial zeta. Além disso, no segundo set, o potencial zeta médio se aproximou de zero, enquanto que no terceiro se afastou, embora exibisse valores bem distantes dos que foram exibidos no primeiro set. Assim, a adição de 0,5%p de PVA a suspensão de 2,5%p de BioS não resulta num valor fixo do potencial zeta.

Foram realizados ainda testes com 1,0%p dos três dispersantes. Nesse caso, efetuou-se dois sets de três medidas para o PAA e os dados obtidos são postados nas Figuras 4.35 e 4.36.

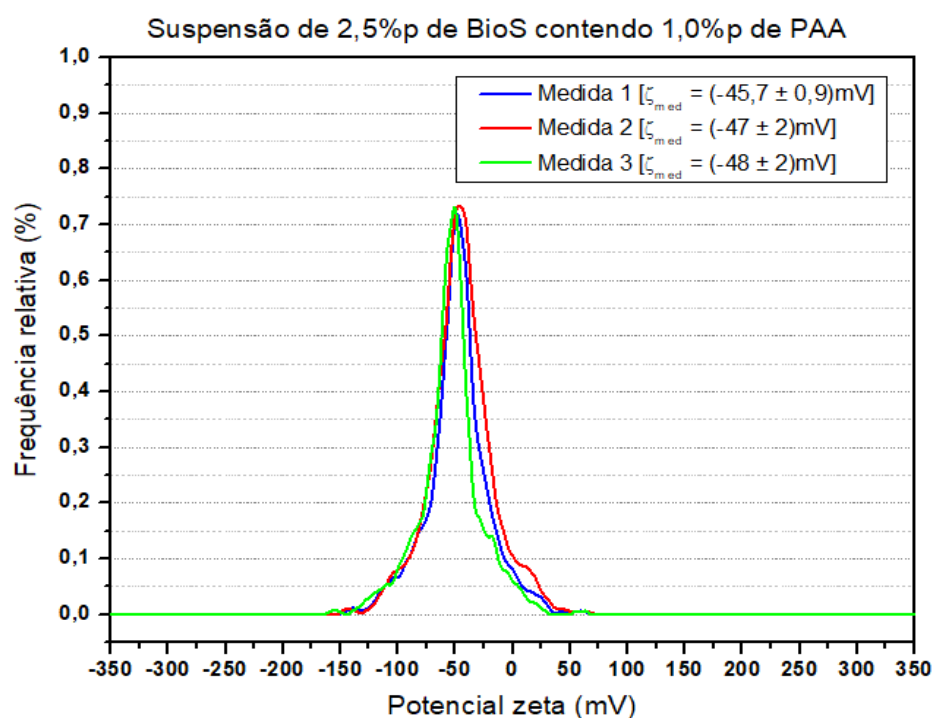


Figura 4.35 – Primeiro set de medidas da frequência relativa do potencial zeta na suspensão de 2,5%p de BioS contendo 1,0%p de PAA.

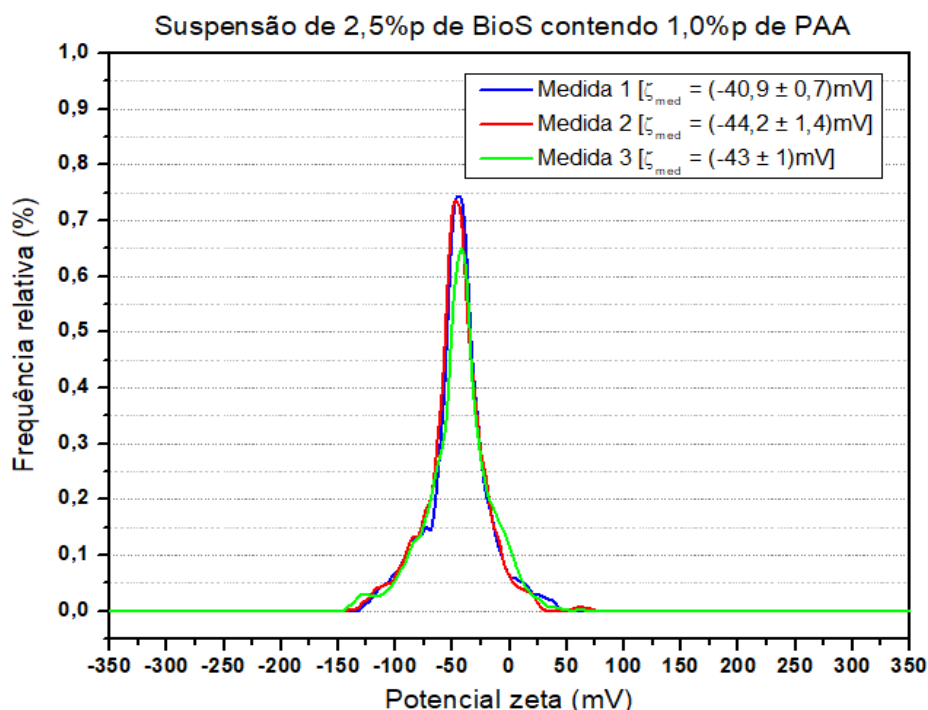


Figura 4.36 – Segundo set de medidas da frequência relativa do potencial zeta na suspensão de 2,5%p de BioS contendo 1,0%p de PAA.

Apesar de os valores do potencial zeta médio do primeiro set de medição terem sido superiores aos valores do segundo set, não houve grande variação entre ambos. Os valores de desvio padrão baixos e o perfil bem definido da curva indicam que as medidas foram reproduzíveis. Outra observação importante é a de que a adição de 1,0%p de PAA deslocou o potencial zeta médio das suspensões de 2,5%p de BioS (Figura 4.9) para valores superiores aos proporcionados pela adição de 0,5%p do mesmo dispersante. Logo, pode-se dizer que a adição de 1,0%p de PAA levou a uma maior estabilização da suspensão.

A Tabela 4.5 mostra o comparativo entre as médias e desvios padrões obtidos nos dois sets de medida.

Tabela 4.5 – Média e desvio padrão do ξ_{med} de 2 sets com três medidas cada e das seis medidas de ξ_{med} .

Teste potencial zeta 2,5%p de BioS e 1,0%p de PAA (Litesizer™ 500)	Medidas 1º Set (μm)	Média e desvio padrão 1º Set (μm)	Medidas 2º Set (μm)	Média e desvio padrão 2º Set (μm)	Média e desvio padrão das seis medidas (μm)
Medida 1 Medida 2 Medida 3	-45 -46 -48	(-47 ± 1)	-40 -44 -42	(-43 ± 2)	(-45 ± 3)

Observando a Tabela 4.5, verifica-se que os desvios foram baixos e próximos entre si, indicando que as medidas foram reprodutíveis.

As Figuras 4.37 e 4.38 apresentam os resultados referentes à adição de 1,0%p de NH_4PA e de PVA às suspensões preparadas.

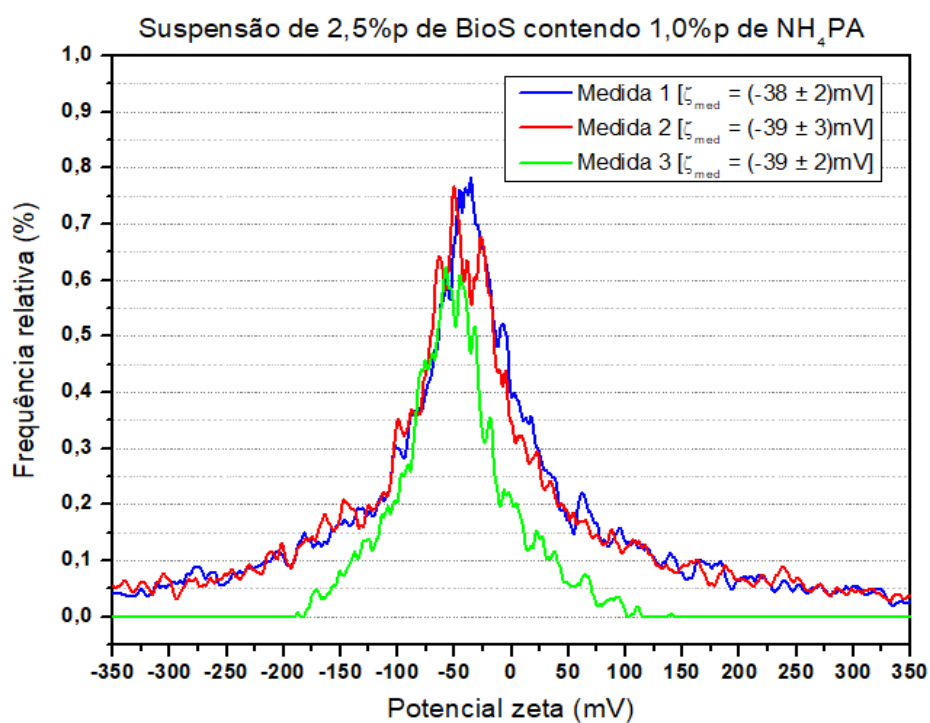


Figura 4.37 – Medidas da frequência relativa do potencial zeta na suspensão de 2,5%p de BioS contendo 1,0%p de NH_4PA .

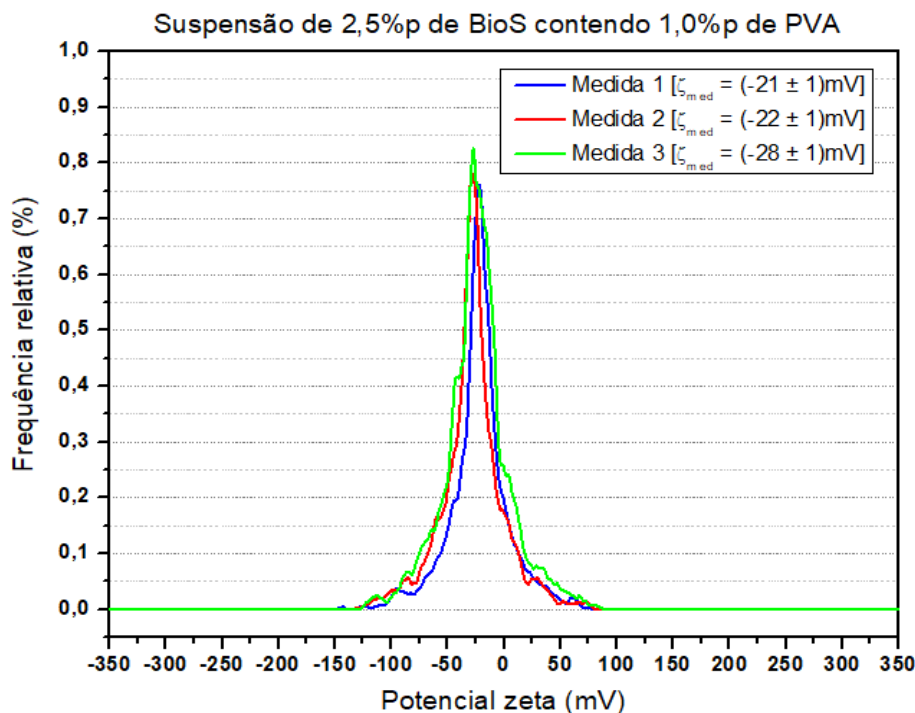


Figura 4.38 – Medidas da frequência relativa do potencial zeta na suspensão de 2,5%p de BioS contendo 1,0%p de PVA.

O valor de ξ_{med} proporcionado pela adição de 1,0%p NH_4PA foi ligeiramente superior ao ξ_{med} exibido pela suspensão contendo 0,5%p do mesmo dispersante. Os desvios padrões foram baixos, o que indicou reprodutibilidade nas medidas. No entanto, o perfil da curva indicou que os valores do potencial zeta apresentaram flutuações. Pode-se dizer que a adição de 1,0%p de NH_4PA não foi eficiente em estabilizar a suspensão de 2,5%p de BioS como foi a adição da mesma quantidade de PAA. de 2,5%p de BioS (Figuras 4.35 e 4.36).

Quanto à adição de 1,0%p de PVA, ao contrário da adição de 0,5%p, não houve instabilidade dos valores do potencial zeta (algo constatado pelo perfil das curvas da Figura 4.38). Ademais, os valores do desvio padrão foram muito baixos, o que indicou que as medidas foram reprodutíveis. Pode-se dizer também que a adição de 1,0%p de PVA desestabilizou a suspensão contendo 2,5%p de BioS (Figura 4.9), uma vez que o valor do potencial zeta diminuiu.

Por último foi feito um teste com 2,5%p dos três dispersantes utilizando dois sets de medida para cada um. Os resultados são mostrados nas Figuras 4.39-4.44. respectivamente.

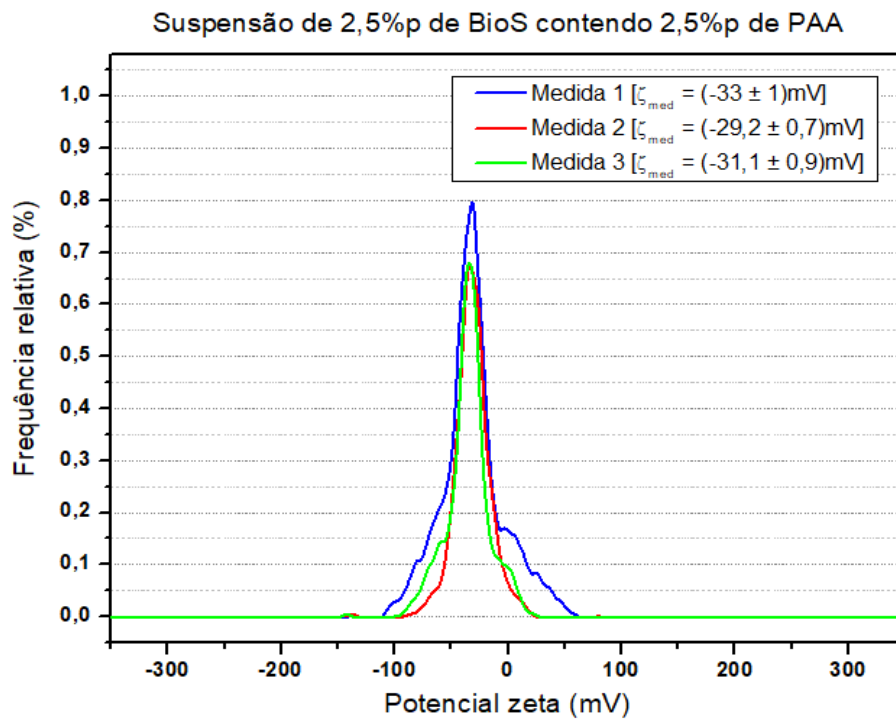


Figura 4.39 – Primeiro set de medidas da frequência relativa do potencial zeta na suspensão de 2,5%p de BioS contendo 2,5%p de PAA.

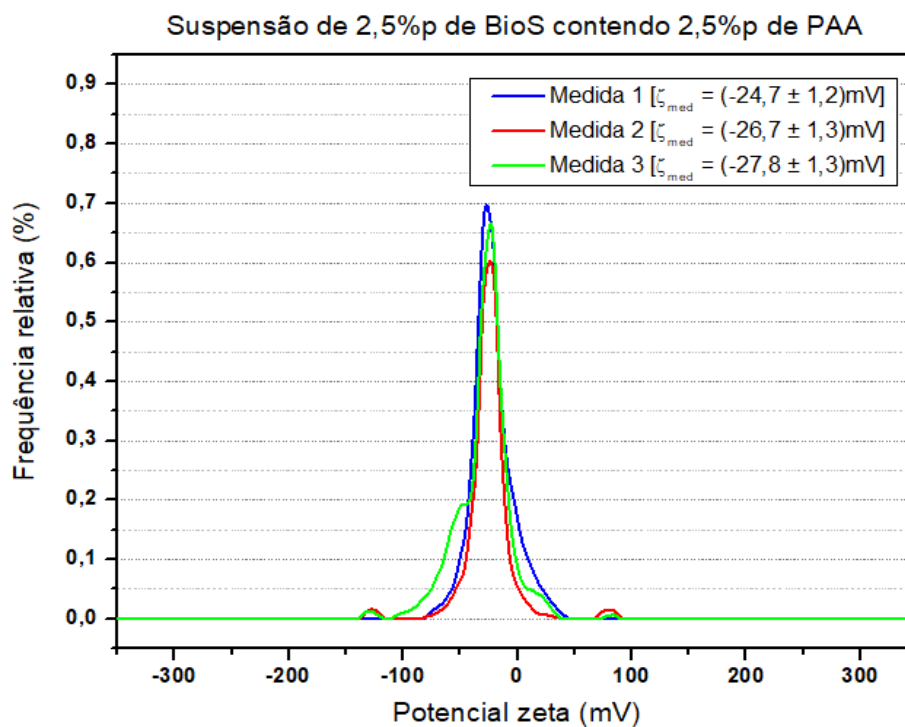


Figura 4.40 – Segundo set de medidas da frequência relativa do potencial zeta na suspensão de 2,5%p de BioS contendo 2,5%p de PAA.

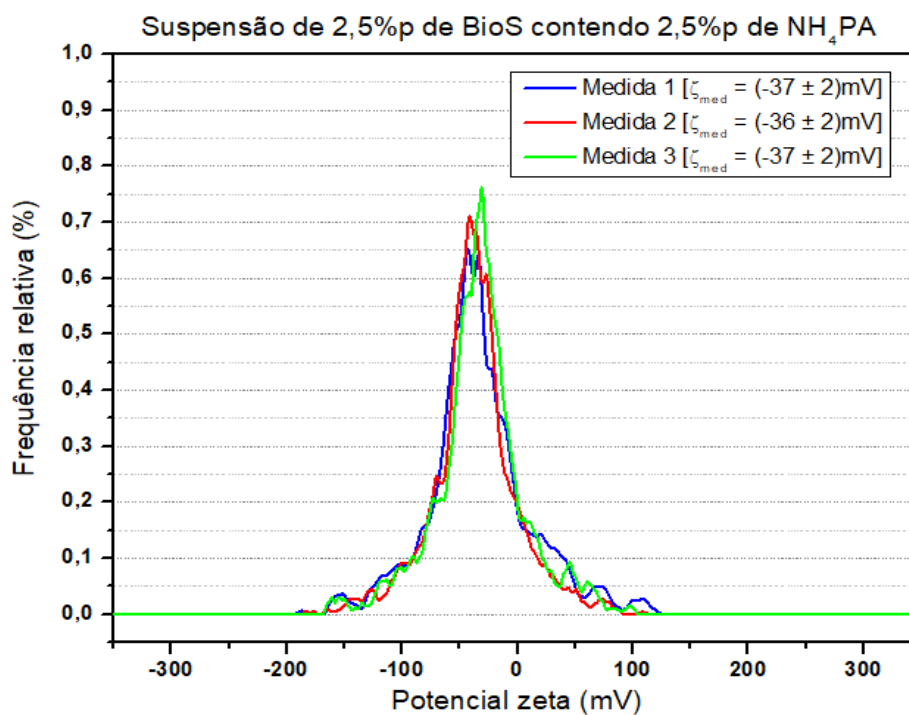


Figura 4.41 – Primeiro set de medidas da frequência relativa do potencial zeta na suspensão de 2,5%p de BioS contendo 2,5%p de NH_4PA .

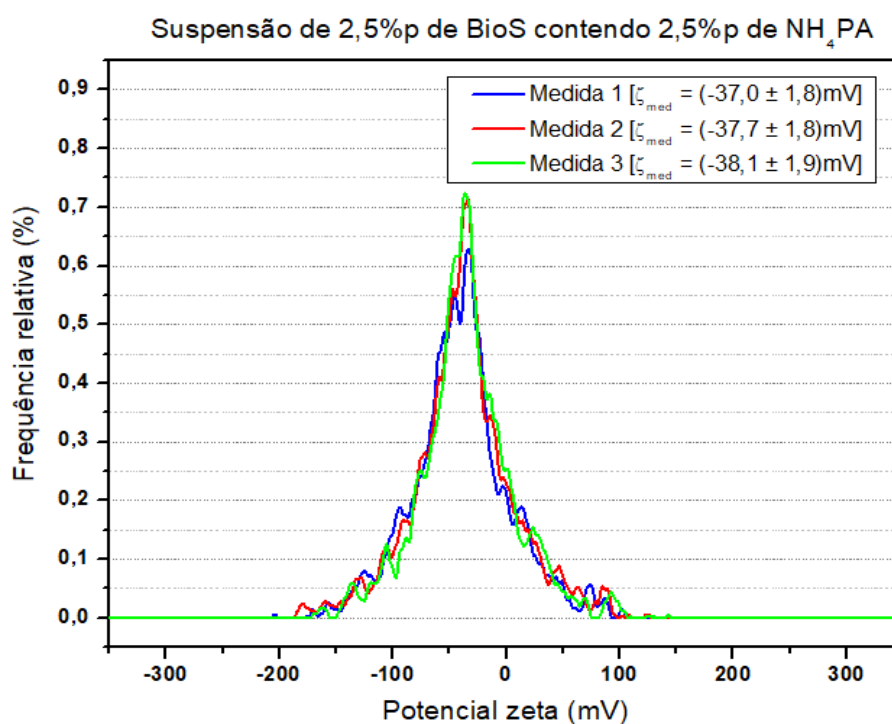


Figura 4.42 – Segundo set de medidas da frequência relativa do potencial zeta na suspensão de 2,5%p de BioS contendo 2,5%p de NH_4PA .

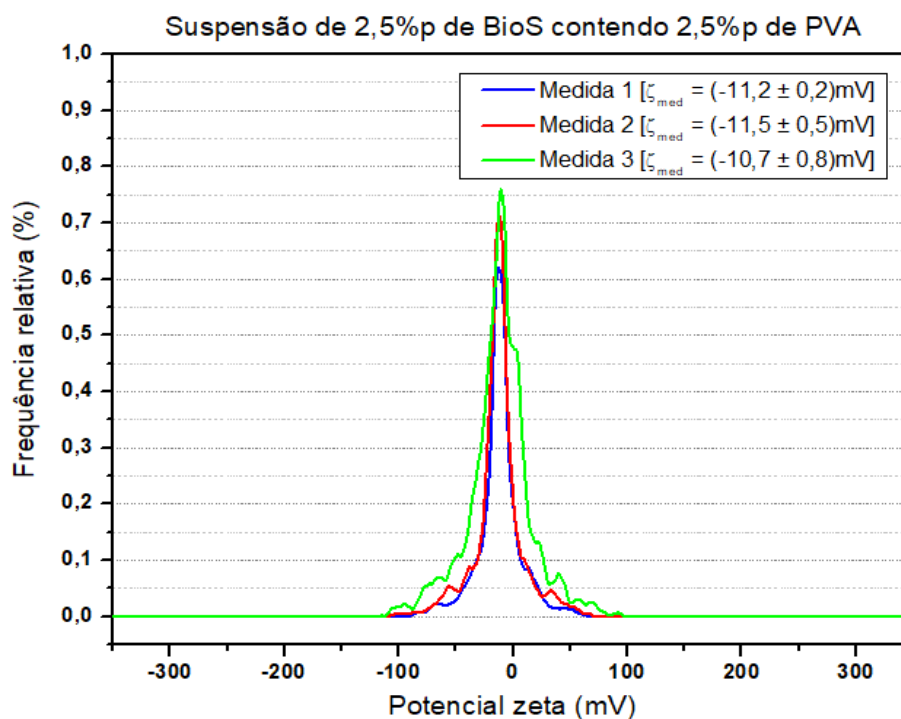


Figura 4.43 – Primeiro set de medidas da frequência relativa do potencial zeta na suspensão de 2,5%p de BioS contendo 2,5%p de PVA.

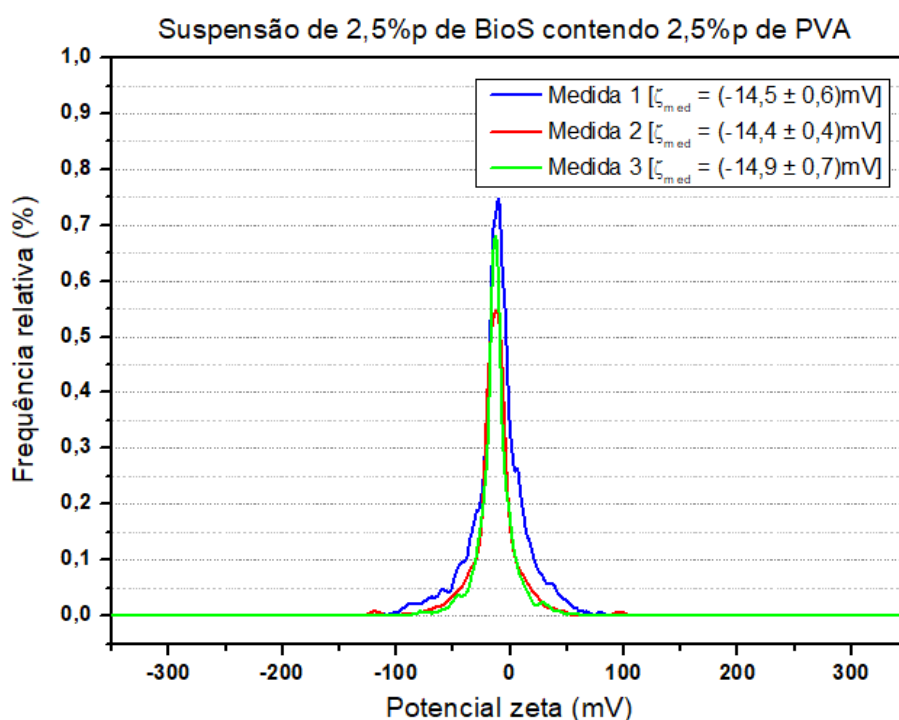


Figura 4.44 – Segundo set de medidas da frequência relativa do potencial zeta na suspensão de 2,5%p de BioS contendo 2,5%p de PVA.

A adição de 2,5%p de PAA (Figuras 4.39 e 4.40) manteve o ξ_{med} nos mesmos valores apresentados pela suspensão pura. Logo, ao aumentar o teor de PAA de 1,0%p (onde houve maior eficiência na estabilização) para 2,5%p levou à desestabilização da suspensão. Já a adição da mesma quantidade de NH_4PA (Figuras 4.41 e 4.42) aumentou ligeiramente a magnitude negativa do ξ_{med} da suspensão, mas não foi suficiente para estabilizá-la. Além disso, o ξ_{med} foi o mesmo exibido pelas suspensões que receberam 0,5 e 1,0%p do mesmo dispersante. Os desvios-padrão foram baixos, o que indicou reprodutibilidade nas medidas. Já a adição de PVA (Figuras 4.43 e 4.44) levou o ξ_{med} a valores muito próximos aos exibidos após utilizar 1,0%p do mesmo dispersante. Esses valores inferiores aos do ξ_{med} para a suspensão pura indicam que a adição de 2,5%p de PVA levou à desestabilização da suspensão. No entanto, o perfil da curva indicou que os valores do potencial zeta não apresentaram flutuações.

Com relação à precisão das medidas, ou em outras palavras, se o valor limiar do desvio padrão foi atingido (Tabela A – Apêndice) pode-se fazer algumas observações. Nas suspensões de 0,5%p de NH_4PA embora o valor limiar não

tenha sido atingido, os valores de desvio padrão foram baixos. Nas suspensões com 1,0%p do mesmo dispersante o mesmo evento ocorreu. Assim, acredita-se que as medidas para o NH_4PA foram precisas. Já para o PVA (principalmente na concentração de 0,5%p) o limiar não foi atingido, sendo o desvio padrão alto em alguns casos. Isso ocorreu também na Medida 3 do 1º set com 2,5%p de PVA, embora o desvio padrão referente tenha sido baixo.

A Figura 4.45 mostra que o PAA é mais efetivo no aumento do valor (absoluto) médio de potencial zeta (ξ_{med}) nas concentrações de 0,5 e 1,0%p; entretanto, para uma quantidade maior de PAA (2,5%p), ξ_{med} volta a diminuir. O NH_4PA também leva a um aumento de ξ_{med} , entretanto, de forma menos pronunciada. Já o PVA, promoveu a diminuição de ξ_{med} de -30mV para -13mV, ou seja, reduziu a estabilidade da suspensão. No caso do PVA, cabe aqui fazer a consideração de que, após a medida de ξ , observou-se a sedimentação da suspensão dentro da cubeta do equipamento, como mostrado nas Figuras 4.46 e 4.47.

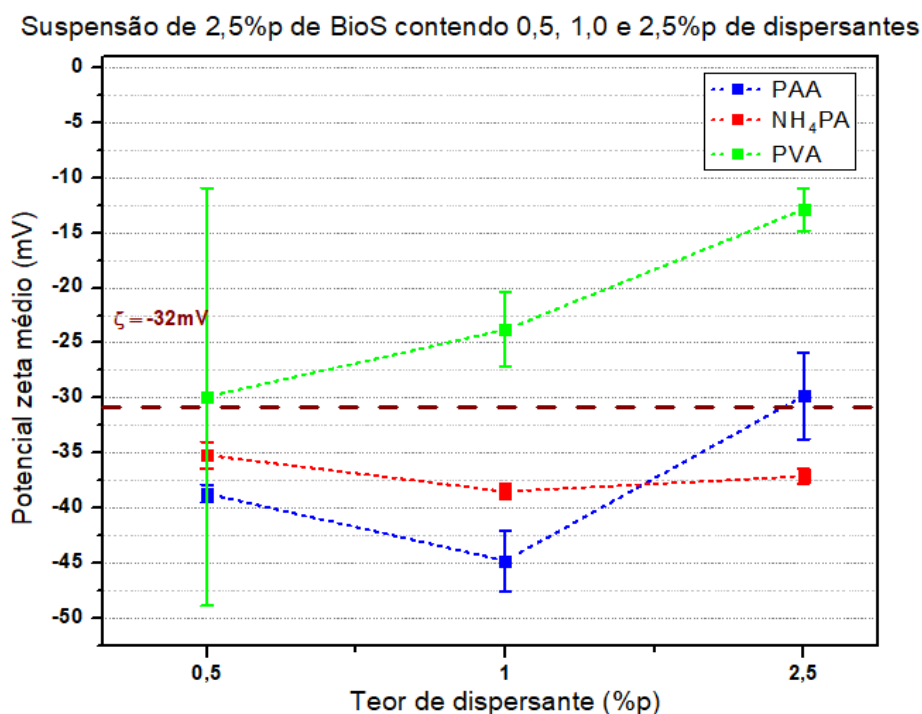


Figura 4.45 – ξ_{med} das suspensões contendo 2,5%p de BioS com a adição de teores de 0,5, 1,0 e 2,5%p de PAA, NH_4PA e PVA. As barras de erro indicam o desvio padrão de três medidas.



Figura 4.46 – Sedimentação da suspensão de 2,5%p de BioS com 0,5%p de PVA após a medição a análise do potencial zeta.



Figura 4.47 – Sedimentação da suspensão de 2,5%p de BioS e 2,5%p de PVA, após a medição a análise do potencial zeta.

Stábile *et al.* (2015) [53] também observaram um ligeiro aumento (no valor absoluto) de ξ com a adição de NH_4PA (0,20%p) em uma suspensão diluída (0,05%vol.) a base de Bioglass 45S5, para uma faixa de pH entre 6,8 – 9,4. Entretanto, para um pH > 9,4, a adição de NH_4PA não provocou uma alteração significativa nos valores de ξ . O NH_4PA de baixo peso molecular é conhecido por ser um polieletrólito fraco [76], já que é derivado de uma reação de neutralização do PAA com hidróxido de amônio ($\text{NH}_4(\text{OH})$). Devido a presença de grupos ácidos fracos (carboxílicos), conseqüentemente, a eficácia do NH_4PA como dispersante é afetada pelo pH do meio líquido. Em contraste, polieletrólitos fortes tendem a ser menos afetados por variações do pH.

O melhor resultado em termos de potencial zeta ($\xi = -45$ mV, 1%p – Figura 4.55), foi alcançado com o PAA. Assim como o NH_4PA , o PAA é um dispersante aniônico. Um potencial zeta negativo indica que a densidade de cargas negativas é maior do que a de cargas positivas, mesmo que a superfície das partículas ainda apresente regiões carregadas positivamente. Assim, é provável que as cadeias poliméricas do PAA carregadas negativamente, em decorrência da desprotonação dos grupos carboxílicos presentes nas moléculas, sejam capazes de aderir às regiões carregadas positivamente; isto, portanto, levaria ao aumento de ξ_{med} , ou seja, a um aumento da estabilidade da suspensão.

Por outro lado, o ξ diminuiu conforme a quantidade de PVA adicionada aumentou (Figura 4.45), o que implica na desestabilização da suspensão. Diferentemente dos outros dois dispersantes (NH_4PA e PAA), o PVA é considerado neutro no estudo de Cabanas-Polo e Boccaccini (2015) [14]. Isto quer dizer que quando o PVA é dissolvido no meio líquido, a formação de cargas positivas ou negativas não é esperada. Assim, na ausência de cargas, nenhuma interação eletrostática é estabelecida entre o polímero e as partículas. Caso existisse, o efeito de estabilização promovido pelo PVA seria, portanto, puramente estérico. Entretanto, a diminuição do valor absoluto de ξ indica que o PVA está afetando a estabilidade coloidal das partículas de forma negativa. Cabanas-Polo e Boccaccini (2015) [14] sugeriram que um mecanismo de depleção (do inglês “*depletion mechanism*”) possa ocorrer da seguinte forma: em solução, as cadeias poliméricas livres do PVA ocupam espaço entre as

partículas; desta forma, ao aumentarmos a concentração de PVA, o espaço ocupado pelo polímero aumenta, forçando a aproximação entre as partículas em um efeito similar ao da floculação.

4.10 Ensaio de sedimentação

A suspensão de 2,5%p de BioS pura e a suspensão de 2,5%p de BioS contendo 1,0%p de PAA foram depositadas em buretas de 25ml até que o menisco atingisse a altura de 15ml. A primeira observação se deu 5 min depois da deposição das suspensões. Após esse tempo não foi notada nenhuma diferença visível entre as duas suspensões, como pode ser visto na Figura 4.48.

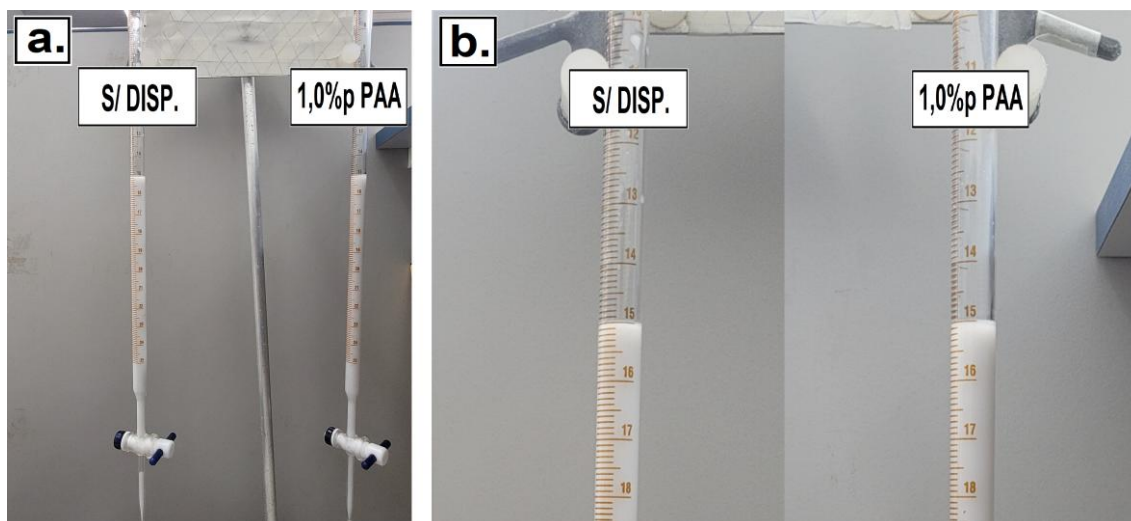


Figura 4.48 – Suspensão de BioS pura e suspensão de BioS contendo 1,0%p de PAA após 5 minutos de ensaio.

Após 6 horas de ensaio já foi possível observar diferenças entre a suspensão contendo apenas o BioS e a suspensão contendo o BioS e 1,0%p. A primeira diferença notável (mostrada na Figura 4.49) foi a sedimentação ocorrida na suspensão pura contrastando com a suspensão com 1,0%p de PAA que permaneceu com o mesmo aspecto inicial.

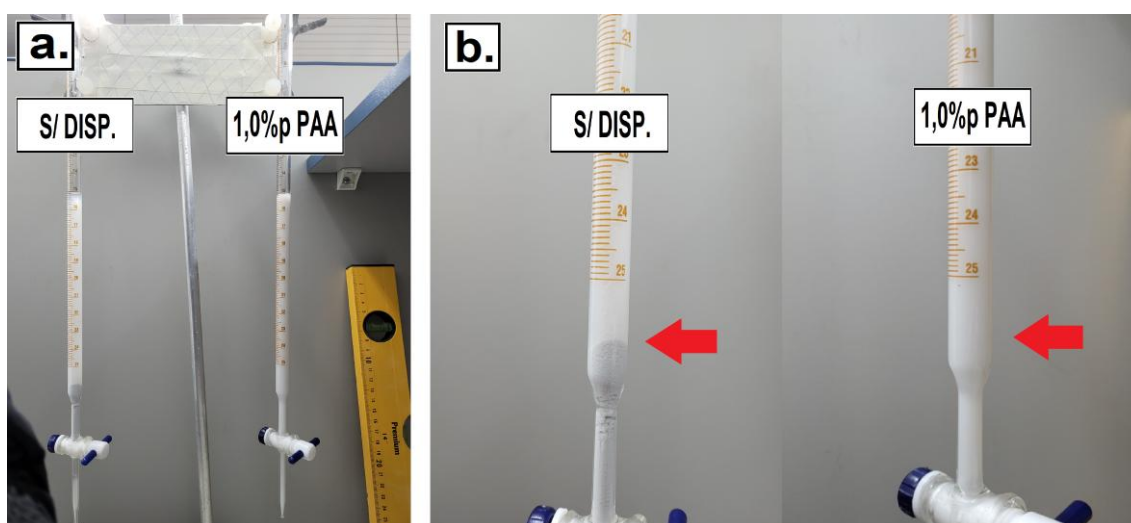


Figura 4.49 – Comparação da sedimentação entre a suspensão de BioS pura e a suspensão de BioS contendo 1,0%p de PAA 6 horas após o início do ensaio.

Após 24 horas de ensaio as diferenças foram ainda mais significativas. A suspensão contendo apenas 2,5%p de BioS além da sedimentação apresentou um aspecto todo claro e parte do pó aderiu na parede bureta referente. Já a suspensão contendo 1,0%p de PAA manteve praticamente o mesmo aspecto exibido anteriormente. Em relação à sedimentação a mesma ocorreu de forma quase completa na suspensão pura e de maneira discreta na suspensão com dispersante. Esses comportamentos podem ser visualizados na Figura 4.50.

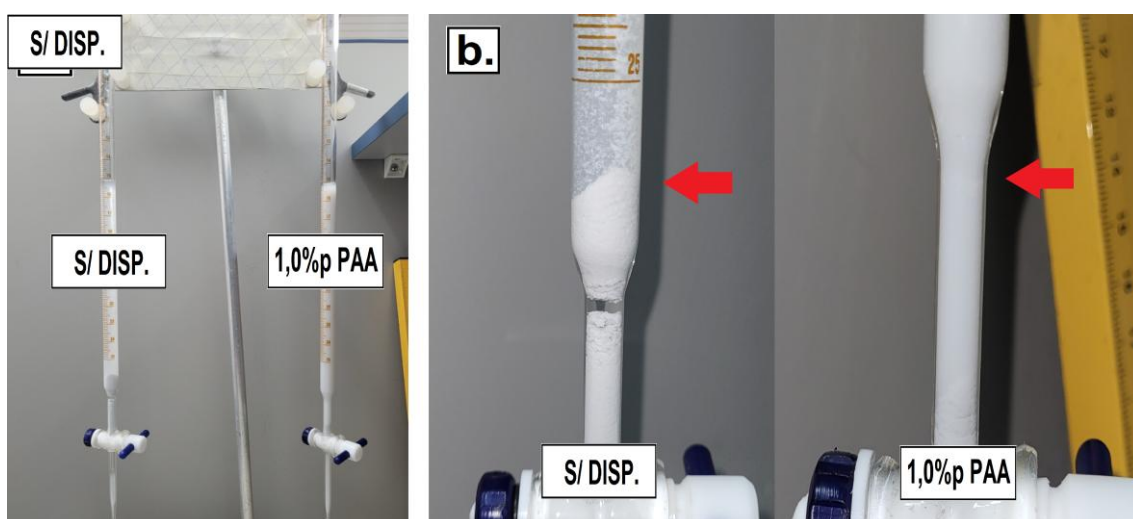


Figura 4.50 – Comparação qualitativa entre a suspensão pura e a suspensão contendo 1,0%p de PAA após 24 horas de ensaio em relação: ao aspecto (a) e à sedimentação (b).

Em suma, a sedimentação ocorreu de maneira muito mais intensa na suspensão sem o dispersante. Conforme o item anterior o potencial zeta da suspensão pura de 2,5%p de BioS foi de (-32 ± 1) mV enquanto que para a suspensão contendo 1,0%p de PAA esse valor foi de (-45 ± 3) mV. Logo, o ensaio de sedimentação mostrou de maneira qualitativa que a adição de 1,0%p de PAA estabilizou a suspensão de 2,5%p de BioS.

5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados pode-se concluir que:

- O uso de HCl (até ~ 15 mL) levou a gelificação da suspensão e esse estado permaneceu até valores de pH próximos de 8. Sendo assim, a utilização de HCl não proporcionou a estabilização eletrostática da suspensão.
- No caso de suspensões diluídas (2,5%p), tanto o NH₄PA quanto o PAA, promoveram o aumento do valor absoluto do potencial zeta médio (ξ_{med}). O valor absoluto máximo de ξ_{med} (-45 mV) foi observado para uma concentração de 1%p de PAA. O êxito da estabilização promovida pela adição de PAA foi confirmado através do teste de sedimentação.
- Nenhum dos três dispersantes testados (NH₄PA, PAA e PVA) foi efetivo na estabilização de suspensões concentradas (5, 10, 20 e 30%p) a base de BioS, uma vez que os valores de ξ_{med} situaram-se na faixa de $\pm 0,5$ mV.
- Portanto, ao menos para o caso do Biosilicato, as condições ótimas de estabilização em suspensões diluídas (2,5%p) não podem ser extrapoladas para suspensões concentradas ($\geq 5\%$ p).

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Comparação das propriedades reológicas do Biosilicato vítreo e do Biosilicato cristalino;
- Estabilização eletrostática de suspensões diluídas;
- Saturar a água de íons para depositar o pó de Biosilicato em um solvente ácido e estudar o comportamento do pH e do potencial zeta;
- Realizar testes de viscosidade a fim de determinar teores ótimos de dispersantes para as suspensões aquosas de Biosilicato;
- Realizar análise de BET para obter a área superficial das partículas e estudar sua influência nas suspensões aquosas de Biosilicato;
- Caracterização das modificações superficiais das partículas em suspensões usando FTIR.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CHEN, Q. Z.; THOMPSON, I. D.; BOCCACCINI, A. R. 45S5 Bioglass®-derived glass–ceramic scaffolds for bone tissue engineering. **Biomaterials**, v. 27, n. 11, p. 2414-2425, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.11.025>.
- [2] CROVACE, M.C.; RODRIGUES, A.C.M.; PEITL, O.; ZANOTTO, E.D. Synthesis of Biosilicate® macroporous scaffolds, **Poster Presented at the 6th Latin American Congress of Artificial Organs and Biomaterials (COLAOB)**, Gramado-RS, Brazil, 2010.
- [3] JUHASZ, J. A.; BEST, S. M. Bioactive ceramics: processing, structures and properties. **Journal of Materials Science**, v. 47, n. 2, p. 610-624, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-011-6063-x>.
- [4] CROVACE, M.C.; SOUZA, M.T.; CHINAGLIA, C.R., PEITL, O.; ZANOTTO, E.D. Biosilicate® - A multipurpose, highly bioactive glass-ceramic. In vitro, in vivo and clinical trials, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 432, p. 90-110, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.03.022>.
- [5] KANG, J. et al. Mechanical properties and optical evaluation of scaffolds produced from 45S5 bioactive glass suspensions via stereolithography. **Ceramics International**, v. 46, n. 2, p. 2481-2488, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.242>.
- [6] HELSEN, J. A. et al. Glasses and bioglasses: synthesis and coatings. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 17, n. 2-3, p. 147-152, 1997. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(96\)00176-8](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(96)00176-8).
- [7] DE AZA, P. N. et al. Bioactive glasses and glass-ceramics. **Boletín-Sociedad Española De Cerámica Y Vidrio**, v. 46, n. 2, p. 45, 2007.
- [8] VITALE-BROVARONE, C. et al. Development of glass–ceramic scaffolds for bone tissue engineering: characterisation, proliferation of human osteoblasts and nodule formation. **Acta Biomaterialia**, v. 3, n. 2, p. 199-208, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2006.07.012>.

- [9] RAHAMAN, M. N. et al. Bioactive glasses in tissue engineering. **Acta Biomaterialia**, v.7, n.6, p.2355-2373, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.03.016>.
- [10] BAINO, F. et al. Processing methods for making porous bioactive glass-based scaffolds—A state-of-the-art review. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 16, n. 5, p. 1762-1796, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1111/ijac.13195>.
- [11] FU, Q. et al. Bioactive glass scaffolds for bone tissue engineering: state of the art and future perspectives. **Materials Science and Engineering: C**, v. 31, n. 7, p. 1245-1256, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2011.04.022>.
- [12] ZOCCA, A. et al. Additive manufacturing of ceramics: issues, potentialities, and opportunities. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 98, n. 7, p. 1983-2001, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.13700>.
- [13] LOPEZ-ESTEBAN, S. et al. Bioactive glass coatings for orthopedic metallic implants. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, n. 15, p. 2921-2930, 2003. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00303-0](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00303-0).
- [14] CABANAS-POLO, S.; BOCCACCINI, A. R. Understanding bioactive glass powder suspensions for electrophoretic deposition of bioactive glass-polymer coatings. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 162, n. 11, p. D3077, 2015. DOI: [10.1149/2.0211511jes](https://doi.org/10.1149/2.0211511jes).
- [15] CAÑAS, E. et al. Bioactive glass suspensions preparation for suspension plasma spraying. **Journal of The European Ceramic Society** 36 (2016): 4281-4290. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.06.011>.
- [16] CROVACE, M. C. **Obtenção de estruturas porosas altamente bioativas via sinterização do Biosilicato®**. 2009. 141f. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 2009.

- [17] BRETCANU, O.; SAMAILLE, C.; BOCCACCINI, A. R. Simple methods to fabricate Bioglass®-derived glass–ceramic scaffolds exhibiting porosity gradient. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 12, p. 4127-4134, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-008-2536-y>.
- [18] FU, Q. et al. Mechanical and in vitro performance of 13–93 bioactive glass scaffolds prepared by a polymer foam replication technique. **Acta biomaterialia**, v. 4, n. 6, p. 1854-1864, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2008.04.019>.
- [19] TRIPATHI, G.; BASU, B. A porous hydroxyapatite scaffold for bone tissue engineering: Physico-mechanical and biological evaluations. **Ceramics International**, v. 38, n. 1, p. 341-349, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.07.012>.
- [20] DESIMONE, D. et al. Biosilicate®–gelatine bone scaffolds by the foam replica technique: development and characterization. **Science and Technology of Advanced Materials**, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1088%2F1468-6996%2F14%2F4%2F045008>.
- [21] BOCCARDI, E. et al. Characterisation of Bioglass based foams developed via replication of natural marine sponges. **Advances in Applied Ceramics**, v. 114, n. sup1, p. S56-S62, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1179/1743676115Y.0000000036>.
- [22] OLIVEIRA, I. R. **Dispersão e empacotamento de partículas: princípios e aplicações em processamento cerâmico**. Fazendo arte editorial, v. 224, p. 119-137, 2000.
- [23] HENCH, L. L. An introduction to bioceramics. **World scientific**, 1993.
- [24] BAINO, F.; NOVAJRA, G.; VITALE-BROVARONE, C. Bioceramics and scaffolds: a winning combination for tissue engineering. **Frontiers in bioengineering and biotechnology**, v. 3, p. 202, 2015. DOI: <https://doi.org/10.3389%2Ffbioe.2015.00202>.

- [25] JONES, J.R. Review of bioactive glass: from Hench to hybrids. **Acta Biomaterialia**, v.9, n.1, p.4457-4486, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2012.08.023>.
- [26] DUCHEYNE, P.; QIU, Q. Bioactive ceramics: the effect of surface reactivity on bone formation and bone cell function. **Biomaterials**, v. 20, n. 23-24, p. 2287-2303, 1999. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(99\)00181-7](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(99)00181-7).
- [27] HENCH, L. L. The story of Bioglass. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, 17, 2006. 967–978. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10856-006-0432-z>.
- [28] HENCH, L. L.; POLAK, J. M. Third-generation biomedical materials. **Science**, v. 295, n. 5557, p. 1014-1017, 2002. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1067404>.
- [29] CANNIO, M. et al. Bioactive Glass Applications: A Literature Review of Human Clinical Trials. **Materials**, v. 14, n. 18, p. 5440, 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma14185440>.
- [30] HENCH, L.L.; SPLINTER, R.J.; ALLEN, W.C; GREENLEE, T.K. Bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials. **Journal of biomedical materials research**, v. 5, n. 6, p. 117-141, 1971. DOI: <https://doi.org/10.1002/jbm.820050611>.
- [31] JONES, J. R. et al. Bioglass and bioactive glasses and their impact on healthcare. **International Journal of Applied Glass Science**, v. 7, n. 4, p. 423-434, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1111/ijag.12252>.
- [32] HOPPE, A.; GULDAL, N.S.; BOCCACCINI, A.R. A review of the biological response to ionic dissolution products from bioactive glasses and glass-ceramics, **Biomaterials** 32 (11) (2011) 2757–2774. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.03.016>.

- [33] RAHAMAN, M.N.; DAY, D.E.; BAL, B.S.; FU, Q.; JUNG, S.B.; BONEWALD, L.F.; TOMSIA, A.P. Bioactive glass in tissue engineering, **Acta Biomater.** **7** (2011) 2355–2373. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2012.08.023>.
- [34] JONES, J.R. Review of bioactive glass: from Hench to hybrids, **Acta Biomater.** **9** (1) (2013) 4457–4486. DOI: https://doi.org/10.1142/9781908977168_0003.
- [35] HENCH, L.L.; ANDERSON, O. Bioactive glasses, in: L.L. Hench (Ed.), An Introduction to Bioceramics, 2nd ed. **Imperial College Press**, 2013, pp. 49–69 (chapter 3). DOI: <https://doi.org/10.1002/jbm.a.34690>.
- [36] KAUR, G.; PANDEY, O.P.; SINGH, K.; HOMA, D.; SCOTT, B.; PICKRELL, G. A review of bioactive glasses: their structure, properties, fabrication and apatite formation, **J. Biomed. Mater. Res. A** **102** (1) (2014) 254–274. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2011.01.004>.
- [37] AHMED, I.; LEWIS, M.; OLSEN, I.; KNOWLES, J.C. Phosphate glasses for tissue engineering (Part 1), **Biomaterials** **25** (2004) 491–499. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00546-5](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00546-5).
- [38] NEEL, E.A.A.; PICKUP, D.M.; VALAPPIL, S.P.; NEWPORT, R.J.; KNOWLES, J.C. Bioactive functional materials: a perspective on phosphate-based glasses, **J. Mater. Chem.** **19** (2009) 690–701. DOI: <https://doi.org/10.1039/B810675D>.
- [39] DAY, D.E.; WHITE, J.E.; BROWN, R.F.; MCMENAMIN, K.D. Transformation of borate glasses into biologically useful materials, **Glass Technol. A** **44** (2003) 75–81.
- [40] HAN, X.; DAY, D.E. Reaction of sodium calcium borate glasses to form hydroxyapatite, **J. Mater. Sci. Mater. Med.** **18** (2007) 1837–1847. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10856-007-3053-2>.

- [41] KASUGA, T. Apatite formation on calcium phosphate invert glasses in simulated body fluid, **J. Am. Ceram. Soc.** 84 (2) (2001) 450–452. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00676.x>.
- [42] LEBECQ, I.; DÉSANGLOIS, F.; LERICHE, A.; FOLLET-HOUTTEMANE, C. Compositional dependence on the in vitro bioactivity of invert or conventional bioglasses in the Si–Ca–Na–P system, **J. Biomed. Mater. Res. A** 83A (1) (2007) 156–168. DOI: <https://doi.org/10.1002/jbm.a.31228>.
- [43] GABBAI-ARME LIN, P.R. et al. Effect of a new bioactive fibrous glassy scaffold on bone repair. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, 26, 2015. 177. DOI 10.1007/s10856-015-5516-1. 1982.
- [44] ALLAN, I.; NEWMAN, H.; WILSON, M. Antibacterial activity of particulate Bioglass® against supra-and subgingival bacteria. **Biomaterials**, v. 22, n. 12, p. 1683-1687, 2001. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(00\)00330-6](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(00)00330-6).
- [45] MARTINS, C.H.G. et al. Assessment of antimicrobial effect of Biosilicate® against anaerobic, microaerophilic and facultative anaerobic microorganisms. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 22, n. 6, p. 1439-1446, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10856-011-4330-7>.
- [46] DRAGO, L. et al. Bioactive glass BAG-S53P4 for the adjunctive treatment of chronic osteomyelitis of the long bones: an in vitro and prospective clinical study. **BMC Infectious Diseases**, v. 13, p. 1-8, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1186/1471-2334-13-584>.
- [47] DRAGO, L. et al. Antimicrobial activity and resistance selection of different bioglass S53P4 formulations against multidrug resistant strains. **Future microbiology**, v. 10, n. 8, p. 1293-1299, 2015. DOI: <https://doi.org/10.2217/fmb.15.57>.
- [48] Barsoum, M. W. Fundamentals of Ceramics, **McGraw-Hill**, 2003.

- [49] HOLAND, W.; BEALLI, G. Glass-ceramic Technology, **The American Ceramic Society** 2nd ed., John Wiley & Sons Inc., 2012.
- [50] PEITL, O.; LA TORRE, G. P.; HENCH, L. L. Effect of crystallization on apatite-layer formation of bioactive glass 45S5. **Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials and The Japanese Society for Biomaterials**, v. 30, n. 4, p. 509-514, 1996. DOI: [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-4636\(199604\)30:4%3C509::aid-jbm9%3E3.0.co;2-t](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-4636(199604)30:4%3C509::aid-jbm9%3E3.0.co;2-t).
- [51] PEITL, O.; ZANOTTO, E. D.; HENCH, L. L. Highly bioactive P2O5–Na2O–CaO–SiO2 glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 292, n. 1-3, p. 115-126, 2001. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00822-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00822-5).
- [52] PEITL, O.; ZANOTTO, E.D.; HENCH, L.L. Bioactive ceramics and method for preparing bioactive ceramics, **Patent** WO 97/41079, 1997.
- [53] STÁBILE, F. M. et al. Processing of ZrO2 scaffolds coated by glass–ceramic derived from 45S5 bioglass. **Ceramics International**, v. 42, n. 3, p. 4507-4516, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.11.140>.
- [54] STERN, O. Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht. **Z. Elektrochem.**, 30, 508–516 (1924). DOI: <https://doi.org/10.1002/bbpc.192400182>.
- [55] GRAHAME, D. C. The electrical double layer and the theory of electrocapillarity. **Chemical reviews**, v. 41, n. 3, p. 441-501, 1947. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr60130a002>.
- [56] PARK, S.; SEO, M. Intermolecular force. **Interface science and technology**, v. 18, p. 1-57, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-375049-5.00001-3>.
- [57] PAILLOT, R.; SMOLUCHOWSKI M. Contribution à la théorie de l'endosmose électrique et de quelques phénomènes corrélatifs. **Bulletin de l'Académie**

des Sciences de Cracovie. mar 1903. J. Phys. Theor. Appl., 1904, 3 (1), pp.912-912. DOI: 10.1051/jphystap:019040030091201ff. ffjpa-00240970f.

- [58] BASTON, E. P. **Catalisadores à base de Mo, CoMo e NiMo incorporados por impregnação ou in situ em γ -Al₂O₃, ZrO₂ e γ -Al₂O₃-ZrO₂ Avaliação na hidrodessulfurização do tiofeno**. 2011. 177 f. Tese (Doutorado em Ciências Exatas e da Terra) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.
- [59] LEWIS, J. A. Colloidal Processing of Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society** 83 (2004): 2341-2359. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01560.x>.
- [60] ORTEGA, F. S. et al. Aspectos da reologia e da estabilidade de suspensões cerâmicas. **Cerâmica** 43, 1997, v. 8, n.279, p., jan/fev 1997.
- [61] LEÓN, B. et al. Processing of concentrated aqueous zirconia-bioglass slips by slip casting. **Ceramics-silikaty** (2017): 1-10. DOI: <http://dx.doi.org/10.13168/cs.2017.0002>.
- [62] BERNARDO, E.; ELSAYED, H.; ROMERO, A. R.; CROVACE, M. C.; ZANOTTO, E. D.; FEY, T. Biosilicate® glass-ceramic foams from refined alkali activation and gel casting. **Frontiers in Materials**, v. 7, p. 588789, 2021. DOI: <https://doi.org/10.3389/fmats.2020.588789>.
- [63] PEITL, O.; ZANOTTO, E. D.; SERBENA, F. C.; HENCH, L. L. Compositional and microstructural design of highly bioactive P₂O₅-Na₂O-CaO-SiO₂ glass-ceramics. **Acta biomaterialia**, v. 8, n. 1, p. 321-332, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.10.014>.
- [64] A. Pedone, T. Charpentier, G. Malavasi, M. C. Menziani. New insights into the atomic structure of 45S5 bioglass by means of solid-state NMR spectroscopy and accurate first principles simulations, **Chem. Mater.** 22 (2010) 5644–5652. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm102089c>.

- [65] M. Cerruti, C. I. Bianchi, F. Bonino, A. Damin, A. Perardi, C. Morterra. Surface modifications of bioglass immersed in TRIS-buffered solution. A multitechnical spectroscopic study, **J. Phys. Chem. B** 109 (2005) 14496–14505. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp050705t>.
- [66] P. Sepulveda, J. R. Jones, L. L. Hench. In vitro dissolution of melt-derived 45S5 and sol–gel derived 58S bioactive glasses, **J. Biomed. Mater. Res.** 61 (2002) 301–311. DOI: <https://doi.org/10.1002/jbm.10207>.
- [67] RAVAGNANI, C. **Biosilicato para a promoção da saúde oral**. 2003. 161f. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFSCar, São Carlos, 2003.
- [68] T. Kokubo, H.-M. Kim, M. Kawashita. Novel bioactive materials with different mechanical properties, **Biomaterials** 24 (2003) 2161–2175. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00044-9](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00044-9).
- [69] KATOUEIZADEH, E.; RASOULI, M.; ZEBARJAD, S. M. A comprehensive study on the gelation process of silica gels from sodium silicate. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 5, p. 10157-10165, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.07.020>.
- [70] PONTON, A.; WARLUS, S.; GRIESMAR, P. Rheological study of the sol–gel transition in silica alkoxides. **Journal of colloid and interface science**, v. 249, n. 1, p. 209-216, 2002. DOI: <https://doi.org/10.1006/jcis.2002.8227>.
- [71] IVASSECHEN, J. R. **Sílica mesoporosa como suporte sólido para o ancoramento da molécula 4-amino-3-hidrazino-5-mercapto-1, 2, 4-triazole e aplicação na adsorção de Cu (II), Cd (II), Ni (II), Pb (II) e Co (II) em amostras aquosas**. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista, 2016.
- [72] GOMES, L. S.; SOUZA, M. C.; FURTADO, A. C. R. A sílica e suas particularidades. **Revista virtual de química**, v. 10, n. 4, 2018.

- [73] BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. **Academic press**, 2013.
- [74] DONATTI, D. A. **Estudo do processo SOL-GEL para a obtenção de xerogéis e aerogéis monolíticos**. 2003. ix, 107 f. Tese (livre-docência) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, 2003. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/116124>>.
- [75] CHUNG, D.D.L. **Carbon Composites: Cement-Matrix Composites**. Second edition. Butterworth-Heinemann, 2017.
- [76] DAVIES, J.; BINNER, J.G.P. The role of ammonium polyacrylate in dispersing concentrated alumina suspensions. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, n. 10, p. 1539-1553, 2000. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00012-1](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00012-1).

APÊNDICE A

Na tabela a seguir, as medidas em que o limiar do desvio padrão foi atingido estão destacadas em “verde”, e as medidas onde o limiar do desvio padrão não foi atingido estão destacadas em “vermelho”.

VALORES DE POTENCIAL ZETA MÉDIO (mV)									
Suspensões de BioS sem dispersantes									
Teor de BioS (%p)	Medida 1			Medida 2			Medida 3		
2,5	(-32 ± 2)			(-31 ± 1)			(-33 ± 2)		
5,0	(-27 ± 18)			(-14 ± 28)			(-29 ± 15)		
10,0	(-11 ± 96)			(-7 ± 38)			(-6 ± 16)		
20,0	(-2,2 ± 0,5)			(-1,8 ± 0,3)			(-0,6 ± 0,3)		
30,0	(-0,1 ± 0,3)			(-0,3 ± 0,3)			(-0,1 ± 0,3)		
30,0%p de BioS com dispersantes									
Teor (%p)	PAA			NH ₄ PA			PVA		
	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Medida 1	Medida 2	Medida 3
0,5	(-0,1 ± 0,1)	(0,1 ± 0,2)	(0,3 ± 0,2)	(-0,9 ± 0,7)	(-1,0 ± 0,1)	(0,5 ± 0,2)	(-0,4 ± 0,4)	(-0,1 ± 0,4)	(-0,5 ± 0,4)
1,0	(-0,9 ± 0,2)	(-0,4 ± 0,4)	(0,8 ± 0,3)	(0,1 ± 0,2)	(0,2 ± 0,5)	(0,3 ± 0,3)	(-0,1 ± 0,8)	(0,2 ± 0,3)	(0,5 ± 0,4)
2,5	(0,3 ± 0,3)	(0,2 ± 0,6)	(-0,1 ± 0,9)	(-1,0 ± 0,8)	(0,1 ± 0,8)	(-0,3 ± 0,4)	(-0,2 ± 0,1)	(-0,1 ± 0,1)	(0,2 ± 0,1)
2,5%p de BioS com dispersantes									
Teor (%p)	PAA			NH ₄ PA			PVA		
	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Medida 1	Medida 2	Medida 3
0,5 (1° Set)	(-38 ± 2)	(-39 ± 2)	(-40 ± 2)	(-35 ± 2)	(-35 ± 2)	(-38 ± 2)	(-37 ± 2)	(-55 ± 5)	(-59 ± 6)
0,5 (2° Set)	X	X	X	(-34 ± 2)	(-35 ± 4)	(-35 ± 2)	(-20 ± 6)	(-6 ± 2)	(-3 ± 19)
0,5 (3° Set)	X	X	X	X	X	X	(-27 ± 5)	(-29 ± 15)	(-33 ± 1)
1,0 (1° Set)	(-45,7 ± 0,9)	(-47 ± 2)	(-48 ± 2)	(-38 ± 2)	(-39 ± 2)	(-39 ± 3)	(-21 ± 1)	(-22 ± 1)	(-28 ± 1)
1,0 (2° Set)	(-40,9 ± 0,7)	(-44,2 ± 1,4)	(-43 ± 1)	X	X	X	X	X	X
2,5 (1° Set)	(-33 ± 1)	(-29,2 ± 0,7)	(-31,1 ± 0,9)	(-37 ± 2)	(-36 ± 2)	(-37 ± 2)	(-11,2 ± 0,2)	(-11,5 ± 0,5)	(-10,7 ± 0,8)
2,5 (1° Set)	(-24,7 ± 1,2)	(-26,7 ± 1,3)	(-27,8 ± 1,3)	(-37,0 ± 1,8)	(-37,7 ± 1,8)	(-38,1 ± 1,9)	(-14,5 ± 0,6)	(-14,4 ± 0,4)	(-14,9 ± 0,7)