

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

VITROCERÂMICA ALTAMENTE BIOATIVA, DE BOA RESISTÊNCIA  
MECÂNICA E BAIXO MÓDULO ELÁSTICO

Laís Dantas Silva

São Carlos  
2019



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

VITROCERÂMICA ALTAMENTE BIOATIVA, DE BOA RESISTÊNCIA  
MECÂNICA E BAIXO MÓDULO ELÁSTICO

Laís Dantas Silva

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

Orientador: Prof. Dr. Edgar Dutra Zanotto

Coorientador: Prof. Dr. Murilo Camuri Crovace

Agência Financiadora: Capes

Processo: 88882.332708/2019-01

São Carlos

2019



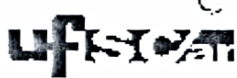
## DEDICATÓRIA

A Deus por ser essencial em minha vida. Aos meus pais Acione e Iremar,  
e ao meu irmão Laílson.

## VITAE DA CANDIDATA

Mestre em Engenharia de Materiais pelo Instituto Federal do Maranhão (2015)  
Graduada em Ciências Licenciatura com Habilitação em Química pela  
Universidade Estadual do Maranhão (2012)





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

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado da candidata Laís Dantas Silva, realizada em 03/09/2019:

---

Prof. Dr. Edgar Dutra Zanotto  
UFSCar

---

Profa. Dra. Ana Candida Martins Rodrigues  
UFSCar

---

Prof. Dr. Oscar Peitl Filho  
UFSCar

---

Prof. Dr. Francisco Carlos Serbena  
UEPG

---

Profa. Dra. Viviane Oliveira Soares  
UEM





## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar “dando sempre graças por tudo a nosso Deus e Pai, em nome de nosso Senhor Jesus Cristo.” (Ef. 5. 20)

Aos meus pais (Acione e Iremar) por terem se esforçado tanto para me oferecer a ótima educação que juntamente com meu irmão Laílson, acreditarem nos meus sonhos e me apoiarem em toda situação.

Ao LaMaV/UFSCar e todos os colegas de trabalho, doutorandos, mestrandos e alunos de iniciação científica que de alguma forma contribuíram para as discussões e auxiliaram no desenvolvimento deste trabalho.

À Fernanda Puosso pelo auxílio nos experimentos de sinterização e discussões agradáveis.

As minhas amigas LaMaVianas Débora, Geovana e Maria Helena pelas conversas agradáveis, apoio e discussões no café.

Ao Professor Dr. Francisco Serbena e às doutorandas Simone Sabino e Iolanda Dechandt pelo apoio nos ensaios de resistência mecânica e discussões.

Ao pesquisador Benjamin Moulton do Departamento de Física da UFSCar pelo auxílio nas medidas de Raman e discussões.

À Professora Dr<sup>a</sup>. Viviane Oliveira Soares pelas discussões e debates.

Ao Professor Dr. Oscar Peitl pelas discussões, dicas e preparo de moldes dispositivos que foram essenciais para o andamento desta tese.

À Comunidade Evangélica de Confissão Luterana em São Carlos – SP (IELCB) que me recebeu de braços abertos dando apoio e intercedendo com orações.

Aos Professores Dr. Edgar Dutra Zanotto e Dr. Murilo Camuri Crovace pela orientação e apoio concedidos durante a realização deste trabalho.

Aos funcionários do LaMaV/PPGCEM em especial à secretária Laurie Leonardo e o técnico José da Silva pela ajuda, colaboração e assistência em todos os momentos que precisei.

À Fapesp Processo #2013/ 07793-6 (CEPID) pelo apoio.

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo nº 88882.332708/2019-01.

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

E a quem porventura eu não tenha citado!

**Obrigada!**

## RESUMO

Vidros e vitrocerâmicas bioativas têm a propriedade de se ligarem diretamente a tecidos vivos, entretanto, do ponto de vista do desempenho mecânico, estes materiais também possuem desvantagens como, por exemplo a baixa resistência à fratura. Tais desvantagens restringem o uso deles em aplicações que demandam substancial esforço mecânico, como por exemplo, substitutos de tecidos ósseos. Neste trabalho foram preparadas novas composições de vidros bioativos do sistema  $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  com o objetivo de obter vitrocerâmicas que combinem alta resistência mecânica e boa bioatividade. Para isso, foi realizado um rigoroso controle microestrutural por meio de tratamentos térmicos visando obter cristais aciculares, além da obtenção de vitrocerâmicas por meio da rota de sinterização. Tratamentos térmicos e análises de microscopia Óptica e Eletrônica de Varredura foram utilizados em conjunto como ferramentas de controle microestrutural. As fases cristalinas formadas foram identificadas por Difração de Raios X; e a confirmação de fases minoritárias por meio de espectroscopia Raman e FTIR. Adicionalmente, a dureza foi avaliada pela técnica de microdureza Vickers, e o módulo de elasticidade por meio da Técnica de Excitação por Impulso; e ensaios de flexão biaxial foram conduzidos para obter a resistência à fratura. A bioatividade dos vidros e das vitrocerâmicas foi avaliada por testes de bioatividade *in vitro*, utilizando a solução acelular de SBF-K9 (*Simulated Body Fluid*), seguida de análise por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (do inglês *FTIR*). Na qual foram obtidas vitrocerâmicas com morfologia acicular com alta bioatividade *in vitro*. Além disso, resistência mecânica de ~170 Mpa, cerca de três vezes maior que o vidro de origem, e módulo elástico muito próximo ao do Bioglass 45S5®, atingindo valor de aproximadamente 50 GPa. Assim, foram obtidas vitrocerâmicas com grande viabilidade e grande potencial para uso como substituto ósseo.

**Palavras-chaves:** vitrocerâmicas; sinterização; propriedades mecânicas; bioatividade; substituto ósseo.



## ABSTRACT

### HIGHLY BIOACTIVE GLASS-CERAMIC, WITH GOOD MECHANICAL RESISTANCE, AND LOW ELASTIC MODULUS

Bioactive glass and glass-ceramics have the property of binding directly to living tissue. However, from mechanical performance, these materials have some disadvantages such as low fracture resistance. Some properties restrict their use in applications that require substantial mechanical effort, like as bone tissue substitutes. In this work, new bioactive glasses compositions of the  $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  system were prepared with the objective to obtaining glass-ceramics combining high mechanical strength and good bioactivity. For this, a rigorous microstructural control was carried out using thermal treatments. The aim was to achieve acicular crystals, in addition to the development of glass-ceramics through the sintering route. Thermal treatments and microscopy analysis (Optical Microscopy – OM and Scanning Electron Microscopy - SEM) were used together as a microstructural control tools. The crystalline phases formed were identified by X-ray Diffraction. In addition to the confirmation of minority phases through Raman spectroscopy and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). Besides, the hardness was evaluated by the Vickers microhardness technique and the modulus of elasticity using the Impulse Excitation Technique. On the other hand biaxial bending tests were conducted to obtain fracture resistance. In addition, the bioactivity of glasses and glass-ceramics were evaluated by *in vitro* bioactivity tests using the acellular solution of SBF-K9 (Simulated Body Fluid), followed by FTIR analysis. In which glass-ceramics with acicular morphology with high *in vitro* bioactivity were obtained. In addition, mechanical strength of ~170 MPa, about three times higher than the original glass, and elastic modulus very close to that of Bioglass 45S5<sup>®</sup>, reaching a value of approximately 50 GPa. Thus, in this work we obtained a high-performance glass-ceramics with great potential for bone substitution.

**Key-words:** glass-ceramics; sintering; mechanical properties and bioactivity



## PUBLICAÇÕES

MOULTON, B. J. A.; RODRIGUES, A. M.; SAMPAIO, D. V.; SILVA, L. D.; CUNHA, T. R.; ZANOTTO, E. D.; PIZANI, P. S. The origin of the unusual DSC peaks of supercooled barium disilicate liquid. **CrystEngComm**, v. 21, n. 17, p. 2768–2778, 2019.

MÖNCKE, D.; JIUSTI, J.; SILVA, L. D.; RODRIGUES, A. C. M. Long-term stability of laser-induced defects in (fluoride-)phosphate glasses doped with W, Mo, Ta, Nb and Zr ions. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 498, n. April, p. 401–414, out. 2018.

RODRIGUES, A. M.; SILVA, L. D.; ZHANG, R.; SOARES, V. O. Structural effects on glass stability and crystallization. **CrystEngComm**, v. 20, n. 16, p. 2278–2283, 2018.

SILVA, L. D.; RODRIGUES, A. M.; RODRIGUES, A. C. M.; PASCUAL, M. J.; DURÁN, A.; CABRAL, A. A. Sintering and crystallization of SrO-CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub> glass-ceramics with different TiO<sub>2</sub> contents. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 473, p. 33–40, out. 2017.

Puosso, F. C.; Silva, L. D.; Crovace, M. C.; Zanotto, E. D. Sintered bioactive glass-ceramics for application as intervertebral spacer In: **XX Simpósio em Ciência e Engenharia de Materiais**, 2018, São Carlos. Anais eletrônicos do 20º Simpósio em Ciência e Engenharia de Materiais. São Carlos: Portal de Eventos Científicos da Escola de Engenharia de São Carlos da USP, 2018.

Puosso, F. C.; Silva, L. D.; Crovace, M. C.; Zanotto, E. D. Vitrocerâmicas Bioativas Sinterizadas Para Aplicação Como Espaçador Intervertebral In: XX Congresso dos Estudantes de Ciência e Engenharia de Materiais do MERCOSUL, 2018, São Carlos. **ANAIS XX CECMM 2018**. 2018.





## ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pag.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS .....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxv
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA .....	5
2.1 Classificação dos biomateriais .....	5
2.2 Estágios da reação entre o biovidro e o tecido ósseo .....	7
2.3 Vitrocerâmicas bioativas .....	12
2.4 Importância da microestrutura acicular .....	16
2.5 Vitrocerâmicas sinterizadas .....	21
3 OBJETIVOS .....	27
3.1 Objetivos específicos .....	27
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
4.1 Síntese e Caracterizações.....	29
4.1.1 Síntese via fusão.....	29
4.1.2 Preparação das amostras .....	30
4.1.3 Caracterização dos vidros e vitrocerâmicas .....	31
4.1.3.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	31
4.1.3.2 Difração de Raios X .....	32
4.1.3.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada .....	32
4.1.3.4 Espectroscopia Raman .....	33

4.1.3.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	33
4.1.4	Controle microestrutural.....	34
4.1.4.1	Curva Qualitativa de Nucleação de Cristais .....	34
4.1.4.2	Desenvolvimento da microestrutura .....	34
4.1.5	Testes de Sinterização .....	35
4.1.6	Preparação e sinterização das amostras .....	37
4.1.7	Bioatividade in vitro.....	38
4.1.8	Propriedades mecânicas.....	41
4.1.8.1	Dureza Vickers.....	41
4.1.8.2	Módulo de elasticidade .....	43
4.1.8.3	Resistência à flexão .....	44
4.1.8.4	Análise estatística.....	46
4.1.9	Outras propriedades .....	47
4.1.9.1	Densidade.....	47
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>49</b>
5.1	Temperatura de Máxima Taxa de Nucleação.....	51
5.2	Crescimento de Cristais .....	52
5.3	Tratamentos térmicos: Rota 1 e Rota 2 .....	58
5.4	Identificação das fases cristalinas .....	69
5.5	DSC High Speed .....	70
5.6	Rota de Sinterização (Rota 3) .....	77
5.7	Morfologia dos pós .....	78
5.8	Microscopia de Aquecimento– HSM (do inglês, Hot Stage Microscopy).....	80
5.9	Testes de Bioatividade in vitro .....	97
5.10	Propriedades mecânicas .....	119
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>127</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>129</b>
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>131</b>
	<b>APÊNDICE A.....</b>	<b>145</b>
	<b>REFERÊNCIAS DO APÊNDICE .....</b>	<b>147</b>

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 2.1.</b> Estágios da reação de um implante bioativo. (Adaptado de Hench [13]).	8
<b>Tabela 2.2.</b> Propriedades mecânicas de ossos corticais e trabecular, o Bioglass® 45S5, e vitrocerâmicas [8,16,18,27,29–32].	13
<b>Tabela 2.3.</b> Design de vitrocerâmicas (Adaptado de Höland [44]).	16
<b>Tabela 2.4.</b> Dureza Vickers e tenacidade à fratura das vitrocerâmicas à base de mica [48].	20
<b>Tabela 4.1.</b> Concentração de íons (mM) na solução SBF-K9 e no plasma sanguíneo humano [71].	39
<b>Tabela 4.2.</b> Reagentes para preparação de 1 litro de solução de SBF [71,72].	40
<b>Tabela 5.1.</b> Valores de $T_g$ , $T_x$ e $T_P$ obtidos via DSC (10 °C/min) para os vidros BL0, BL1 e BL2.	50
<b>Tabela 5.2.</b> Temperaturas em função do tempo de tratamento, as marcadas com o X apresentaram morfologia acicular.	66
<b>Tabela 5.3.</b> Densidades ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) para o vidro BL0 e vitrocerâmicas obtidas nas temperaturas 800, 825, 850, 875 e 900 °C tanto na Rota 1 quanto na Rota 2.	70
<b>Tabela 5.4.</b> Parâmetros térmicos obtidos por DSC e HSM, respectivamente, a 10 °C/min para os diferentes tamanhos médios de partícula. Em que as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), de início de cristalização ( $T_x$ ), de pico de cristalização ( $T_P$ ), a <i>líquidus</i> ( $T_L$ ) e a temperatura de fusão ( $T_m$ ), além das temperaturas de amolecimento, esfera, meia esfera e fusão ( $T_{\text{soft}}$ , $T_s$ , $T_{\text{HS}}$ e $T_{\text{melt}}$ , respectivamente) foram identificadas.	84
<b>Tabela 5.5.</b> Parâmetros de ajuste para o modelo MYEGA para os vidros BL0 (calculado pelo SciGlass) e 45S5.	86

<b>Tabela 5.6.</b> Microdureza Vickers (GPa) para o vidro BL0 em pó com tamanho médio das partículas de 3 $\mu$ m tratado em diferentes taxas de aquecimento.....	91
<b>Tabela 5.7.</b> Parâmetros térmicos ( $T_g$ , $T_x$ e $T_P$ ) e de sinterização ( $T_{FS}$ , $T_{MS}$ ), obtidos por DSC e HSM, para os tamanhos médios de partícula de 43, 33 e 3 $\mu$ m, nas taxas de 50, 80 e 80°C/min, respectivamente. ....	93
<b>Tabela 5.8.</b> Módulos elásticos (GPa) para o vidro BL0 e vitrocerâmicas obtidas nas temperaturas 800, 825, 850, 875 e 900 °C tanto nas Rotas 1, 2 e 3.....	121
<b>Tabela 5.9.</b> Análise de Variância (ANOVA) unidirecional para os testes de resistência à flexão, referente às amostras do vidro BL0 e suas respectivas vitrocerâmicas obtidas pelas Rotas 1, 2 e 3.....	124
<b>Tabela A.1.</b> Resultados da análise de Weibull para o vidro BL0 e vitrocerâmicas obtidas pelas Rotas 1, 2 e 3.....	145

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 2.1.</b> Sequência de reações interfaciais envolvidas na formação da ligação entre o osso e um vidro bioativo (Adaptado de Gerhardt & Boccaccini [12]).	8
<b>Figura 2.2.</b> Espectro de FTIR do Bioglass® 45S5 após 0, 1 e 2h em solução de TBS (Adaptado de Hench [11]).	10
<b>Figura 2.3.</b> Variações no espectro de FTIR de um vidro Bioglass® 45S5 em função do tempo num ensaio em solução TBS (Adaptado de [11,16,18]).	11
<b>Figura 2.4.</b> Os dois tipos básicos de tecido ósseos: trabecular e cortical (Adaptado de [35]).	14
<b>Figura 2.5.</b> Deflexão de trincas ( <i>crack deflection</i> ) pelos cristais dentro da matriz vítrea de uma vitrocerâmica de $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ [45].	17
<b>Figura 2.6.</b> (a) Dependência da resistência à flexão em relação fração cristalizada para o Biosilicato® com um tamanho de cristal constante de 13 $\mu\text{m}$ e (b) micrografias ópticas das microestruturas correspondentes para 15%, 34%, 60% e amostras totalmente cristalizada. (Adaptado de Peitl <i>et al.</i> [29]).	18
<b>Figura 2.7.</b> Representação esquemática dos dois diferentes caminhos da trinca. O caminho curvo corresponde à propagação intergranular, através da região da interface. E o caminho reto à propagação transgranular, através da maior parte do cristal (Adaptado de Charitidis <i>et al.</i> [46]).	19
<b>Figura 2.8.</b> Microestrutura de diferentes amostras aquecidos a 925 °C por 12 h: a) vitrocerâmica 1 b) vitrocerâmica 2 e c) vitrocerâmica 3 (Adaptado de Xiang <i>et al.</i> [48]).	20
<b>Figura 2.9.</b> a) Sinterização no estado sólido b) Sinterização por fase líquida [52].	22

- Figura 2.10.** Mecanismos atômicos básicos que podem levar a (a) coalescimento e mudança no formato do poro, (b) densificação e (c) Ilustração de como a difusão das partículas leva à densificação [52]. ..... 24
- Figura 4.1.** Fluxograma esquemático de apresentação da metodologia. .... 29
- Figura 4.2.** Moldes de cilindro de grafite com 12 e 14 mm de diâmetro x 35 mm de comprimento..... 30
- Figura 4.3.** Mesa de prensagem, molde e pesos utilizados..... 37
- Figura 4.4.** Foto do equipamento de Microscopia de aquecimento MISURA HSM ODHT (Expert System Solutions), com um forno tubular acoplado com um sistema óptico de análise imagem para o estudo do processo de sinterização. .... 38
- Figura 4.5.** Representação da montagem do ensaio de bioatividade (Adaptado de Peitl [16]). ..... 39
- Figura 4.6.** Representação da impressão Vickers para a medida de dureza na superfície da amostra (Adaptado de Nono *et al.* [74]). ..... 42
- Figura 4.7.** Foto do equipamento Sonelastic® e da saída de dados. .... 43
- Figura 4.8.** a) Aparato utilizado para o teste de flexão biaxial esfera-sobre-três-esferas (B3B), com esferas de alumina de raio de 4 mm. b) Representação esquemática do teste B3B. Neste caso, a amostra tem formato de disco, com raio  $R$  e espessura  $t$ . O raio de carga  $R_a$  é definido como a distância entre o centro da amostra e os pontos de contato com as esferas de suporte.  $R_a$  é determinado pelo raio das esferas  $R_B$ . A força  $F$  é aplicada através da esfera central, paralela ao eixo da amostra (Adaptado de Stroblet *al.* [78]). ..... 45
- Figura 5.1.** Novas composições preparadas a partir do sistema  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ . a) BL0 b) BL1 c) BL2 e d) BL3..... 49

- Figura 5.2.** Curvas de DSC dos vidros BL0, BL1 e BL2 em função da temperatura, na taxa de aquecimento de 10 °C/min, a fim de caracterizar  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_P$ . ..... 50
- Figura 5.3.** Inverso da temperatura do pico de cristalização em função da temperatura de nucleação do vidro BL0. A linha serve como um guia visual. . 51
- Figura 5.4.** Dependência do raio dos cristais esferulíticos em função do tempo obtida para o vidro BL0 nas temperaturas de 660 e 675°C..... 53
- Figura 5.5.** Dependência do raio dos cristais esferulíticos em função do tempo obtida para o vidro BL0 nas temperaturas de 690 e 725 °C..... 54
- Figura 5.6.** Dependência da metade do eixo maior (R) dos cristais aciculares em função do tempo obtida para o vidro BL0 nas temperaturas de 790 e 825 °C. .... 55
- Figura 5.7.** Dependência da metade do eixo maior (R) dos cristais aciculares em função do tempo obtida para o vidro BL0 na temperatura de 900 °C..... 56
- Figura 5.8.** Micrografia óptica obtida por luz transmitida do vidro BL0 tratado a 900 °C por 2h (espessura da amostra: 160  $\mu$ m)..... 57
- Figura 5.9.** Rampa de aquecimento para tratamentos térmicos nas temperaturas de a) 800, b) 825 e c) 850 °C. .... 58
- Figura 5.10.** Micrografias obtidas por Microscopia Óptica para o vidro BL0 cristalizado pela Rota 1 e tratamento isotérmico a 800 °C: a) 15, b) 30, c) 60 e d) 90 min, respectivamente. .... 59
- Figura 5.11.** Micrografias obtidas por Microscopia Óptica para o vidro BL0 cristalizado pela Rota 1 e tratamento isotérmico a 825 °C: a) 15, b) 30, c) 60 e d) 90 min, respectivamente. .... 60

- Figura 5.12.** Micrografias obtidas por Microscopia Óptica para o vidro BL0 cristalizado pela Rota 1 e tratamento isotérmico a 850 °C: a) 15, b) 30, c) 60 e d) 90 min, respectivamente. .... 60
- Figura 5.13.** Micrografias obtidas por Microscopia Óptica para o vidro BL0 cristalizado pela Rota 1 e tratamento isotérmico a 875 °C: a) 15, b) 30, c) 60 e d) 90 min, respectivamente. .... 61
- Figura 5.14.** Micrografias obtidas por Microscopia Óptica para o vidro BL0 cristalizado pela Rota 1 e tratamento isotérmico a 900 °C: a) 15, b) 30, c) 60 e d) 90 min, respectivamente. .... 61
- Figura 5.15.** Dependência do raio dos cristais do Vidro BL0 em bulk para a rota com rampa de aquecimento em função do tempo, nas temperaturas de 800 °C; 825 °C; 850 °C; 875 e 900 °C, respectivamente. .... 62
- Figura 5.16.** Fração cristalizada da composição BL0 em bulk para a rota com rampa de aquecimento, em função do tempo, nas temperaturas de 800 °C, 825 °C, 850 °C, 875 e 900 °C, respectivamente. .... 63
- Figura 5.17.** Micrografias obtidas por Microscopia Óptica para o vidro BL0 cristalizado isotermicamente com tratamento isotérmico a 800 °C: a) 15, b) 30, c) 60 e d) 90 min, respectivamente. .... 64
- Figura 5.18.** Micrografias obtidas por Microscopia Óptica para o vidro BL0 cristalizado isotermicamente com tratamento isotérmico a 825 °C: a) 15, b) 30, c) 60 e d) 90 min, respectivamente. .... 64
- Figura 5.19.** Micrografias obtidas por Microscopia Óptica para o vidro BL0 cristalizado isotermicamente com tratamento isotérmico a 850 °C: a) 15, b) 30, c) 60 e d) 90 min, respectivamente. .... 65
- Figura 5.20.** Micrografias obtidas por Microscopia Óptica para o vidro BL0 cristalizado isotermicamente com tratamento isotérmico a 875 °C: a) 15, b) 30, c) 60 e d) 90 min, respectivamente. .... 65



- Figura 5.21.** Micrografias obtidas por Microscopia Óptica para o vidro BL0 cristalizado isotermicamente com tratamento isotérmico a 900 °C: a) 15, b) 30, c) 60 e d) 90 min, respectivamente. .... 66
- Figura 5.22.** Dependência da metade do eixo maior (R) dos cristais aciculares para o vidro BL0 para a Rota 2 (sem rampa de aquecimento) em função do tempo, nas temperaturas de a) 800 °C; b) 825 °C; c) 850 °C; d) 875 e e) 9 00 °C, respectivamente. .... 67
- Figura 5.23.** Fração cristalizada da composição BL0 em bulk para a Rota 2, em função do tempo, nas temperaturas de 800 °C, 825 °C, 850 °C, 875 e 900 °C, respectivamente. .... 68
- Figura 5.24.** Difratogramas obtidos para o vidro BL0 tratados isotermicamente em forno tubular em diferentes temperaturas entre 660 e 900 °C para diferentes tempos. .... 69
- Figura 5.25.** Temperatura em função do tempo das amostras tratadas no DSC Netzsch High Speed de alta taxa, variando as taxas de aquecimento de 80, 120, 150, 180, 200, 250 e 300°C/min..... 71
- Figura 5.26.** Curvas de DSC do vidro BL0 em função da temperatura nas taxa de aquecimento de 80, 120, 150, 180, 200, 250 e 300°C/min, a fim de caracterizar as amostras e obter a microestrutura. .... 72
- Figura 5.27.** Curvas de DSC dos vidros BL0 em função da temperatura, na taxa de aquecimento de 80, 150 e 300 °C/min, a fim de caracterizar  $T_g$  e  $T_P$ . . 73
- Figura 5.28.** Micrografias obtidas por Microscopia Óptica para o vidro BL0 cristalizado via DSC desde a temperatura ambiente nas taxa de aquecimento de a) 80, b) 120, c) 150, d) 180, e) 200, f) 250 e g) 300°C/min, com tratamento isotérmico a 900 °C por 30 min, e posteriormente resfriado. .... 75
- Figura 5.29.** Dependência da metade do eixo maior (R) dos cristais para o vidro BL0 em bulk em função das taxas de aquecimento utilizadas (80, 120,

150, 180, 200, 250 e 300°C/min), com isoterma de 30 min a 900°C. Para os cristais aciculares foi tomado a metade do eixo maior. .... 76

**Figura 5.30.** Representação esquemática das curvas de nucleação homogênea e crescimento de cristais. .... 77

**Figura 5.31.** Microscopia eletrônica de varredura das partículas do vidro BL0 nos diferentes tamanhos medidos em analisador de partículas a) 3  $\mu\text{m}$ , b) 33  $\mu\text{m}$  e c) 43  $\mu\text{m}$ . .... 78

**Figura 5.32.** Distribuição de tamanho de partículas utilizando o vidro BL0 com os diferentes tamanhos médios obtidos a) 43  $\mu\text{m}$ , b) 33  $\mu\text{m}$  e c) 3  $\mu\text{m}$ . .... 79

**Figura 5.33.** Curvas de HSM, DSC e TG (Termogravimetria), em função da temperatura para os diferentes tamanhos médios de partícula a) 43 b) 33 e c) 3 $\mu\text{m}$ , na taxa de aquecimento de 10°C/min. .... 81

**Figura 5.34.** Imagens da sombra da amostra para o tamanho médio de partícula de 43  $\mu\text{m}$  e identificação das respectivas temperaturas de amolecimento, meia esfera e fusão ( $T_{\text{soft}}$ ,  $T_{\text{HS}}$  e  $T_{\text{melt}}$ )..... 82

**Figura 5.35.** Imagens da sombra da amostra para o tamanho médio de partícula de 33  $\mu\text{m}$  e identificação das respectivas temperaturas de amolecimento, meia esfera e fusão ( $T_{\text{soft}}$ ,  $T_{\text{HS}}$  e  $T_{\text{melt}}$ )..... 82

**Figura 5.36.** Imagens da sombra da amostra para o tamanho médio de partícula de 3  $\mu\text{m}$  e identificação das respectivas temperaturas de amolecimento, esfera, meia esfera e fusão ( $T_{\text{soft}}$ ,  $T_{\text{S}}$ ,  $T_{\text{HS}}$  e  $T_{\text{melt}}$ )..... 83

**Figura 5.37.** Viscosidade calculada para o vidro BL0 em comparação com o Bioglass® 45S5 [59,100,101]. Todos os dados calculados foram obtidos usando o software SciglassTM [102]. Os dados foram ajustados usando o modelo MYEGA [103]..... 85

**Figura 5.38.** Curvas de HSM, em função da temperatura para as diferentes taxas de aquecimento, para o tamanho médio das partículas de 43 $\mu\text{m}$ . .... 88

- Figura 5.39.** Curvas de HSM, em função da temperatura para as diferentes taxas de aquecimento, para o tamanho médio das partículas de 33 $\mu$ m. .... 88
- Figura 5.40.** Curvas de HSM, em função da temperatura para as diferentes taxas de aquecimento, para o tamanho médio das partículas de 3 $\mu$ m. .... 89
- Figura 5.41.** Comparação das densidades relativas em função da taxa de aquecimento para as amostras de tamanho médio de partícula de 3, 33 e 43  $\mu$ m. .... 90
- Figura 5.42.** Curvas de DSC e HSM em função da temperatura para os tamanhos médios de partícula de a) 43, b) 33 e c) 3 $\mu$ m, nas taxas de 50, 80 e 80°C/min, respectivamente. Em que  $T_X$ ,  $T_P$ ,  $T_{FS}$ ,  $T_{MS}$  são as temperaturas de início de cristalização, de pico de cristalização, de início de sinterização e de máxima sinterização, respectivamente. .... 92
- Figura 5.43.** Imagens de MEV obtidas para as amostras de maior retração de área para os tamanhos médios de partícula de a) 43 $\mu$ m b) 33 $\mu$ m e c) 3 $\mu$ m. ... 94
- Figura 5.44.** Densidade relativa em função da temperatura para diferentes taxas de aquecimento. a) 10°C/min b) 50°C/min, 80°C/min e 80°C/min, para os tamanhos médios de partícula de ~43, 33 e 3  $\mu$ m, respectivamente. .... 94
- Figura 5.45.** Difrátogramas de raios X obtidos para as amostras de maior retração de área para os tamanhos médios de partícula de a) 43 b) 33 e c) 3 $\mu$ m. .... 96
- Figura 5.46.** Espectros de FTIR para amostras do vidro BL0, quando expostas à solução de SBF-K9 durante períodos variando entre 0 e 120 h. .... 98
- Figura 5.47.** Imagens de MEV das amostras monolíticas do vidro BL0 após 12 horas de exposição em solução de SBF. .... 99
- Figura 5.48.** Imagens de MEV das amostras monolíticas do vidro BL0 após 16 horas de exposição em solução de SBF. .... 100

- Figura 5.49.** Imagens de MEV das amostras monolíticas do vidro BL0 após 24 horas de exposição em solução de SBF. .... 100
- Figura 5.50.** Micrografia do vidro BL0 quando tratado a 915 °C por 2h, e seus respectivos espectros de FTIR quando as amostras foram expostas à solução de SBF durante períodos variando de 0 a 120h..... 101
- Figura 5.51.** Micrografia do vidro BL0 quando submetidos a tratamentos térmicos duplos nas temperaturas 570°C por 6 h e posteriormente a 900 °C por 2h, e seus respectivos espectros de FTIR quando as amostras foram expostas à solução de SBF durante períodos variando de 16 a 48h. .... 102
- Figura 5.53.** Espectros de FTIR para amostras vitrocerâmicas tratadas a 900°C por 60 min a) Rota 1 e b) Rota 2, as amostras foram expostas à solução de SBF durante períodos variados até o aparecimento da camada de hidroxicarbonato apatita. .... 104
- Figura 5.54.** Micrografias MEV para amostras exposta na solução de SBF, tratadas pelas: a) Rota 1 – SBF durante 30 h b) Rota 2 – SBF durante 8h e c) Rota 3 – SBF durante 8h..... 105
- Figura 5.55.** Espectros de FTIR para amostras vitrocerâmicas sinterizadas de diferentes tamanhos médios de partícula a) 3 µm (80°C/min) e b) 43 µm (10°C/min -870°C - 60 min) as amostras foram expostas à solução de SBF durante períodos variados até o aparecimento da camada de hidroxicarbonato apatita. .... 106
- Figura 5.56.** Difractogramas obtidos para as vitrocerâmicas sinterizadas e em bulk, advindas dos diferentes tratamentos térmicos: a) 3 µm (80°C/min) e b) 43 µm (10°C/min -870°C - 60 min) c) 900°C por 60 min sem rampa de aquecimento e d) 900°C por 60 min com rampa de aquecimento..... 107
- Figura 5.57.** Espectros de FTIR à temperatura ambiente do vidro BL0 e das vitrocerâmicas investigadas em bulk, sem (cristais aciculares) e com tratamentos de nucleação e crescimento (esferulitos). .... 110

- Figura 5.58.** Espectros Raman a temperatura ambiente do vidro BL0 e das vitrocerâmicas investigadas em bulk e sinterizadas, advindas dos diferentes tratamentos térmicos: Rotas 1, 2 e 3..... 111
- Figura 5.59.** Decomposição dos picos dos espectros de Raman a temperatura ambiente do vidro BL0 e das vitrocerâmicas investigadas sinterizada, advindas dos diferentes tratamentos térmicos: Rota 1, 2 e 3. .... 112
- Figura 5.60.** Micrografias MEV para amostras vitrocerâmicas tratadas termicamente a) Rota 1 (900 °C – 60 min) e b) Rota 2 (900 °C – 60 min) c) Rota 3 (870 °C – 60 min). .... 115
- Figura 5.61.** Micrografias MEV-EDS para amostras vitrocerâmicas tratadas termicamente a) Rota 1 (900 °C – 60 min) e b) Rota 2 (900 °C – 60 min) c) Rota 3 (870 °C – 60 min), a análise do perfil químico de cada amostra é marcado por uma linha verde..... 118
- Figura 5.62.** Microdureza Vickers (GPa) para o vidro BL0 e vitrocerâmicas obtidas nas temperaturas 800, 825, 850, 875 e 900 °C tanto na a) Rota 1 e b) Rota 2..... 120
- Figura 5.63.** Amostras na forma de discos para os testes de flexão B3B, a) vidro BL0, e vitrocerâmicas tratadas pelas b) Rota 1 c) Rota 2 e c) Rota 3. ... 122
- Figura 5.64.** Resistência à flexão a temperatura ambiente do vidro BL0 e das vitrocerâmicas investigadas advindas dos diferentes tratamentos térmicos: Rotas 1, 2 e 3 (morfologia esferulítica, acicular e amostras sinterizadas, respectivamente)..... 123
- Figura 5.65.** Imagens representativas das amostras submetidas aos ensaios de resistência à flexão B3B..... 123
- Figura A.1.** Gráficos Weibull para o vidro BL0 e vitrocerâmicas obtidas pelas Rotas 1, 2 e 3. As linhas sólidas são calculadas a partir de um ajuste de mínimos quadrados dos dados. .... 145



## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A: área da sombra da amostra

$A_0$ : área inicial da sombra da amostra

AES: espectroscopia de elétrons Auger

ANOVA: análise de variância

B3B: esfera-sob-três-esferas (do inglês *ball-on-three-balls*)

BO: oxigênios ponteantes (do inglês, *bridging oxygens*)

BSE: elétrons retroespalhados (do inglês *backscattered-electron*)

d: comprimento médio da diagonal da impressão (mm)

DEMa: Departamento de Engenharia de Materiais

DRX: Difração de Raios X

DSC: Calorimetria Diferencial Exploratória (do inglês *Differential Scanning Calorimetry*)

E: módulo de elasticidade

EDS: espectroscopia de energia dispersiva (do inglês *Energy Dispersive Spectroscopy*)

FTIR: Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

$h$ : altura da amostra

HA: Hidroxiapatita

HCA: Hidroxicarbonato apatita

HSM: Microscopia de Aquecimento (do inglês *Hot Stage Microscope*)

$H_v$ : microdureza Vickers

I(T): taxas de nucleação

$I_B$ : índice de bioatividade

JCPDS: *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*

LaMaV: Laboratório de Materiais Vítreos

LCE: Laboratório de Caracterização Estrutural

LPMS: Laboratório de Propriedades Mecânicas e de Superfícies

LS2: dissilicato de lítio

$m$ : índice de fragilidade

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

$m_m$ : massa da amostra imersa

MO: microscopia óptica

$m_s$ : massa da amostra seca

$m_{st}$ : massa da amostra saturada

MYEGA: Mauro-Yue-Ellison-Gupta-Allan

NBO: oxigênios não ponteantes (do inglês *non-bridging oxygens*)

$Q^n$ : unidades estruturais da rede de silicatos e/ou fosfatos

SBF: fluido corporal simulado (do inglês *Simulated Body Fluid*)

T: temperatura

t: tempo

TBS: tris(hidroximetil) aminometano

$T_{FS}$ : Temperatura de início de sinterização (do inglês, *first shrinkage temperature*)

$T_g$ : Temperatura de transição vítrea

TG: Termogravimetria

$T_{HB}$ : Temperatura de meia-esfera (do inglês, *Half ball temperature*)

$T_L$ : Temperatura *líquidus*

$T_{melt}$ : Temperatura de fusão (do inglês *melting point*)

$T_{MS}$ : Temperatura de máxima sinterização (do inglês, *maximum shrinkage temperature*)

$T_N$ : temperaturas de nucleação

$T_P$ : Temperatura de pico de cristalização

$T_{Soft}$ : Temperatura de amolecimento (do inglês *softening point*)

$T_{Sphere}$ : Temperatura esfera (do inglês *ball point*)

$T_x$ : temperatura de início de cristalização

U(T): taxa de crescimento

UEPG: Universidade estadual de Ponta-Grossa

UFSCar: Universidade Federal de São Carlos

VC: Vitrocerâmicas

D: diâmetro

L: altura da amostra

P: carga aplicada pelo penetrador (kgf)

$T'$ : fator de correção



$\eta(T)$ : viscosidade em função da temperatura

$\eta_{\infty}$ : viscosidade extrapolada para temperatura infinita

$h_0$ : altura inicial

$h_r$ : altura da amostra em uma temperatura qualquer ou tempo

$A_r$ : área da amostra em uma temperatura qualquer ou tempo

$f_f$ : frequência de ressonância fundamental flexional

$\rho_0$ : densidade do compacto a verde

$\sigma_{fb}$ : Resistência à flexão biaxial

$\beta$ -TCP: Fosfato de Tricálcio

$v$ : modos de estiramento

$\theta$ : theta (°)

$\rho_{\text{água}}$ : densidade da água

$\rho_r$ : densidade relativa

$\rho$ : densidade



## 1 INTRODUÇÃO

Um biomaterial é definido como "material destinado a interagir com sistemas biológicos para avaliar, tratar, aumentar ou substituir qualquer tecido, órgão ou função do corpo" [1]. Dispositivos médicos como os estimuladores neurológicos, endopróteses vasculares (*stents*), válvulas cardíacas, próteses e lentes intraoculares são exemplos de biomateriais. Sob perspectiva da saúde, biomateriais possuem algumas propriedades que os tornam adequados para ficarem em contato com tecidos vivos sem provocar rejeição, inflamação ou necrose [2].

Desde a descoberta dos biomateriais, tem havido um crescente progresso nesta área, com constante desenvolvimento das tecnologias médicas terapêuticas e dispositivos de implante [2,3]. Com o passar das décadas, a pesquisa e o desenvolvimento dos materiais passaram a considerar aqueles que interagem com o ambiente biológico. De 1950 a 1975 o desenvolvimento dos biomateriais foi dominado pela obtenção de materiais destinados a próteses e dispositivos médicos, levando-se em consideração apenas a integridade do material a longo prazo. As interações biológicas, ou seja, a possível toxicidade do material a resposta inflamatória decorrente de sua implantação e sua interferência no processo de cicatrização, não eram priorizadas. Nesta época, muitos materiais foram descritos inadequadamente como "inertes"[4].

Neste caso, materiais inertes eram considerados como aqueles incapazes de provocar uma reação desfavorável quando em contato com o tecido hospedeiro. Reconhece-se agora que vários materiais "inertes" provocam uma resposta do tecido hospedeiro e, de uma perspectiva biológica, nenhum material deve ser considerado verdadeiramente inerte [5].

Durante o período inicial de desenvolvimento da bioengenharia, houve a introdução de terapias e tratamentos, que estabeleceram uma nova indústria nas áreas de ortopedia, doenças cardiovasculares e distúrbios neurológicos. A bioengenharia tem como finalidade aplicar os princípios da ciência dos materiais e da engenharia, de forma a melhorar a interação dos materiais e dispositivos com os tecidos vivos, dessa forma, utiliza-se das tecnologias para

projetar e desenvolver novos dispositivos como instrumentos terapêuticos, ou formulação de novos biomateriais para aplicações médicas, *design* de tecidos ou órgãos artificiais [2,3]. No entanto, apesar dos avanços na área de biomateriais e bioengenharia, a complexidade dos tecidos humanos e interações entre eles são ainda hoje um desafio [5].

Um fato que revolucionou a área da saúde e o avanço dos biomateriais com o aumento do campo de aplicação dos vidros e suas respectivas vitrocerâmicas, foi a descoberta do Bioglass® 45S5 por Larry L. Hench, este foi o primeiro material vítreo a formar uma ligação química com o tecido ósseo. Mesmo nos dias atuais, quase 50 anos depois de sua descoberta, estes materiais ainda estão em desenvolvimento para as mais diversas aplicações, sendo umas das subáreas da Engenharia de Materiais que mais ganhou notoriedade nos últimos anos [6].

Quando comparados com outras cerâmicas bioativas baseadas em fosfatos de cálcio (por ex.: Hidroxiapatita – HA ou Fosfato de Tricálcio –  $\beta$ -TCP), vidros e vitrocerâmicas bioativas possuem uma maior capacidade de regenerar o tecido ósseo. Esse fato é atribuído à composição química, que possui sílica solúvel e íons de cálcio e fósforo, que tornam o material não apenas da interface osso/implante material implantado, mas também osteoindutor, que induz a diferenciação de células estimulando o desenvolvimento de novas células dentro do implante [6,7].

Com o aumento das possibilidades de aplicações clínicas dos vidros bioativos, as limitações desses materiais estão se tornando aparentes, em especial as propriedades mecânicas. Por exemplo, o Bioglass® 45S5, que apesar de ser altamente bioativo, possui módulo elástico (50 GPa) superior ao do osso cortical humano (7-30GPa), e a tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ) (0,6 MPa m<sup>1/2</sup>) é inferior à do osso cortical (2-12 MPa m<sup>1/2</sup>). Esses fatores tornam o Bioglass® 45S5 inadequado na substituição de tecidos ósseos que suportam altas cargas, como por exemplo, os ossos tibiais e femorais [8]. Por isso, o objetivo principal deste trabalho foi desenvolver vitrocerâmicas que combinem boas propriedades mecânicas, dentre elas resistência à flexão comparável ao

Cerabone A/W<sup>®</sup> (215 MPa), e um nível de bioatividade similar ao Bioglass 45S5<sup>®</sup> (que tem índice de bioatividade de 12,5).

Para atingir estes objetivos, diferentes composições vítreas baseadas no sistema  $K_2O-CaO-SiO_2-P_2O_5$  foram preparadas. A microestrutura, baseada em cristais aciculares, foi controlada por meio de tratamentos térmicos, uma alta densidade de cristais aciculares é desejável devido a sua capacidade de minimizar a propagação de trincas, conferindo ao material boa resistência mecânica. Concomitantemente, a bioatividade das vitrocerâmicas foi avaliada por meio de testes de bioatividade *in vitro*, realizados com uma solução de SBF-K9 (*Simulated Body Fluid*).



## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Classificação dos biomateriais

Até a compreensão do sistema imunológico, muitos dos materiais eram patogênicos ou tóxicos. Entre 1960 e 1970 foi desenvolvida uma **primeira geração** de biomateriais para uso dentro do corpo humano, o objetivo inicial era adequar as propriedades físicas do biomaterial com a do tecido, com uma resposta tóxica mínima. Uma característica comum da maioria desses materiais era serem considerados biologicamente “inertes”, o princípio básico desses biomateriais foi reduzir a um mínimo a resposta imune do corpo ao material [9].

As propriedades ideais dos biomateriais de primeira geração são: (i) propriedades mecânicas apropriadas; (ii) resistência à corrosão em ambiente aquoso; e (iii) não provocar toxicidade ou carcinogenicidade em tecidos vivos [2,5]. Os biomateriais de primeira geração eram predominantemente metálicos devido reunirem as propriedades anteriormente mencionadas.

A **segunda geração** de biomateriais surgiu entre 1980 e 2000 e foi definida pelo desenvolvimento da capacidade de interação dos materiais bioativos com o meio biológico, para melhorar a resposta biológica e a ligação tecido/implante [10].

A bioatividade refere-se a qualquer interação ou efeito entre o material e a célula, em que os materiais entram em contato com as células com o objetivo de guiar ou ativar respostas específicas. A mineralização e a ligação entre o tecido ósseo e o implante é um dos processos mais conhecidos atualmente para aumentar a bioatividade nas aplicações de reparação e fixação óssea [10].

Os mecanismos de reação de vidros bioativos em relação ao tecido vivo, mostrou envolver uma sequência de passos que será detalhada mais à frente. Esta sequência de reações proporciona a cristalização de uma camada de hidroxicarbonato apatita (HCA) biologicamente reativa, equivalente a fase mineral inorgânica do osso. Esta camada de HCA na superfície do material proporciona um ambiente ideal para reações celulares tais como a colonização por osteoblastos (células que produzem a matriz óssea), seguida pela

proliferação das células para formar um novo osso com uma ligação quimicamente forte com a superfície do implante [9].

Devido aos diferentes níveis de bioatividade dos materiais, Hench [11] propôs que cada composição ou material bioativo tem uma taxa diferente de ligação com o tecido ósseo, chamada de índice de bioatividade ( $I_B$ ). O índice de bioatividade de um material pode ser relacionado com o tempo ( $t_{0,5bb}$  - em dias), para que mais de 50% de sua superfície esteja ligada ao tecido celular, sendo obtido por meio de experimentos *in vivo*:

$$I_B = \frac{100}{t_{0,5bb}} \quad (2.1)$$

Enquanto os biomateriais de segunda geração foram projetados para serem reabsorvíveis ou bioativos, a próxima geração de biomateriais, ou seja, a **terceira geração**, combina estas duas propriedades, além de ter a capacidade de estimular respostas celulares específicas ao nível molecular. Por exemplo, há pesquisas focadas no desenvolvimento e aperfeiçoamento de *scaffolds* que são utilizados como matrizes extracelulares para proporcionar uma estrutura de suporte 3-D às células. Estas matrizes demonstram ter um efeito na atividade celular, impulsionando a regeneração de tecidos. Dentre estes biomateriais, além de vidros e vitrocerâmicas, estão inclusos desde polímeros biodegradáveis de ocorrência natural, polímeros orgânicos biodegradáveis sintéticos e hidrogéis [5,9].

As modificações moleculares dos sistemas de polímeros reabsorvíveis provocam interações específicas com genes das células e, portanto, promovem a proliferação celular, a diferenciação, a produção e organização da matriz extracelular. Vidros bioativos de terceira geração e espumas macroporosas vêm sendo projetados para ativar genes que estimulam a geração de tecidos vivos [9].

Atualmente existem dois métodos principais de utilização destes biomateriais:

i) Engenharia de tecidos: As células progenitoras são semeadas em *scaffolds* reabsorvíveis. As células crescem fora do corpo e se diferenciam e



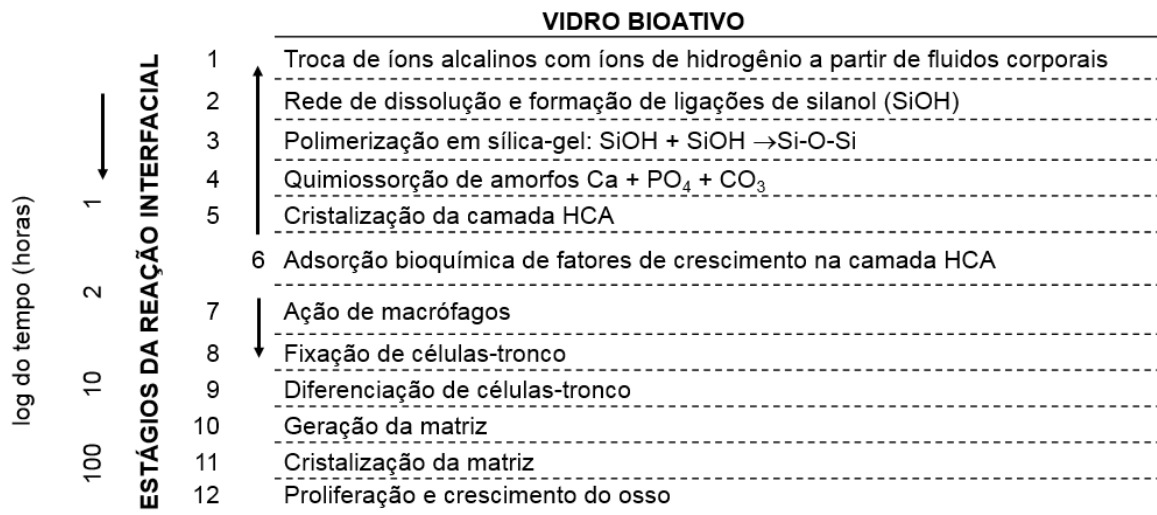
imitam os tecidos que ocorrem naturalmente. Essas construções de engenharia de tecido são então implantadas nos pacientes para substituir os tecidos doentes ou danificados. Com o tempo, os *scaffolds* são reabsorvidos e substituídos por tecidos hospedeiros que incluem um suprimento de sangue viável e nervos. As estruturas de construção de tecidos vivos se adaptam ao ambiente fisiológico e devem proporcionar um reparo duradouro. As aplicações clínicas incluem o reparo da cartilagem articular, pele e sistema vascular, embora a estabilidade dos tecidos reparados precise de melhorias [9].

ii) Regeneração de tecido *in situ*: envolve o uso de biomateriais sob a forma de pós, soluções ou micropartículas para estimular o reparo local do tecido. Os materiais bioativos liberam substâncias químicas na forma de produtos de dissolução iônica a taxas controladas, por difusão ou distribuição da rede, que ativam as células em contato com os estímulos. As células produzem fatores de crescimento adicionais que, por sua vez, estimulam múltiplas gerações de células em crescimento para automontagem do tecido. Por exemplo, quando uma partícula de vidro bioativo é usada para preencher um defeito ósseo, há uma regeneração rápida de osso que corresponde às propriedades do osso no local de reparo [9].

## 2.2 Estágios da reação entre o biovidro e o tecido ósseo

Gerhardt & Boccaccini [12] propuseram que a ligação do osso aos vidros bioativos envolve 12 estádios de reação que estão representados na Figura 2.1. Os cinco primeiros, resumidos na Tabela 2.1, ocorrem muito rapidamente na superfície da maioria dos vidros bioativos devido: à troca rápida de íons alcalinos com íons de hidrogênio dos fluidos corporais (1), dissolução da rede (2), polimerização de sílica-gel (3), quimissorção e cristalização da camada de hidroxicarbonato apatita (HCA) (4 e 5, respectivamente). As reações superficiais levam à adsorção bioquímica de fatores de crescimento (6) e à sequência sincronizada de eventos celulares (7-12) que resultam na rápida formação de um novo tecido ósseo. A dependência do tempo dos estágios de reação é representada na Figura 2.1. Quando a concentração de  $\text{SiO}_2$  na rede vítrea excede  $\sim 55\%$ mol, as taxas de reação

diminuem consideravelmente e a ligação ao osso é muito lenta; por exemplo, para uma concentração de 60%mol de SiO<sub>2</sub>, as taxas de reação são suficientemente lentas para que o material seja considerado biologicamente inerte. As vitrocerâmicas bioativas, como a vitrocerâmica A/W, são intermediárias nas taxas de reações e na bioatividade [12,13].

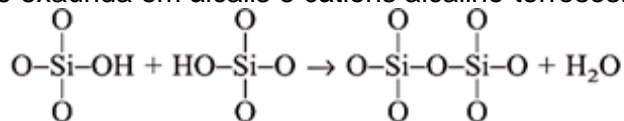


**Figura 2.1.** Sequência de reações interfaciais envolvidas na formação da ligação entre o osso e um vidro bioativo (Adaptado de Gerhardt & Boccaccini [12]).

**Tabela 2.1.** Estágios da reação de um implante bioativo. (Adaptado de Hench [13]).

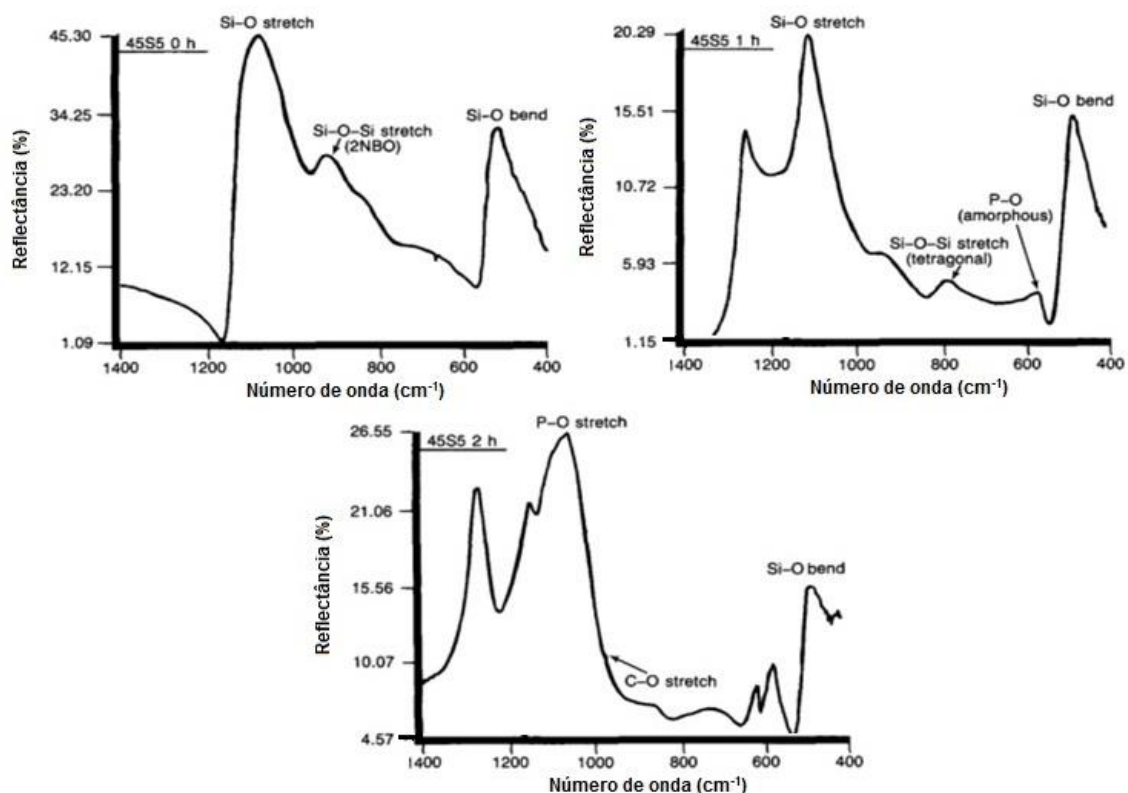
Estágio	Reação
1	Troca rápida de Na <sup>+</sup> ou K <sup>+</sup> com H <sup>+</sup> ou H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> da solução: Si-O-Na <sup>+</sup> + H <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup> → Si-OH <sup>+</sup> + Na <sup>+</sup> ( <i>solução</i> ) + OH <sup>-</sup> Este estágio geralmente é controlado por difusão e exibe uma dependência t <sup>-1/2</sup> .
2	Perda de SiO <sub>2</sub> solúvel na forma de Si(OH) <sub>4</sub> na solução, resultante da quebra das ligações Si-O-Si e formação de Si-OH na interface solução-vidro: Si-O-Si + H <sub>2</sub> O → Si-OH + OH-Si Este estágio geralmente é controlado por reação interfacial e exibe uma dependência t <sup>1.0</sup> .

- 3 Condensação e repolimerização de uma camada rica em SiO<sub>2</sub> na superfície exaurida em álcalis e cátions alcalino-terrosos:



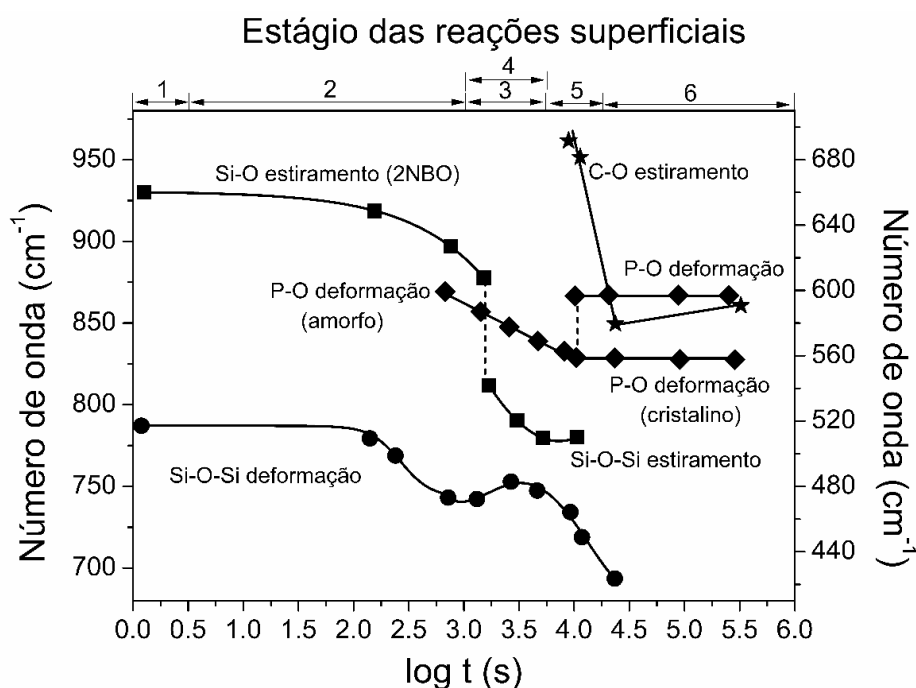
- 4 Migração de grupos Ca<sup>2+</sup> e PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> para a superfície através da camada rica em SiO<sub>2</sub>, formando um filme rico em CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> por sobre a camada rica em SiO<sub>2</sub>, seguido do crescimento do filme rico em CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> amorfo por incorporação de cálcio e fosfatos solúveis a partir da solução.
- 5 Cristalização de um filme amorfo de CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> por incorporação de ânions OH<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ou F<sup>-</sup> da solução para formar uma camada mista de hidroxilo, carbonato e fluorapatita.
- 

A sequência cinética das reações dos estágios 3 a 5, pode ser acompanhada usando Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) [14]. Podemos observar na Figura 2.2 extraída de Hench [11] o espectro de FTIR do Bioglass® 45S5, quando exposto a uma solução tampão tris(hidroximetil) aminometano (TBS) a 37°C (os espectros são equivalentes aos obtidos usando uma solução de fluido corporal simulado (*Simulated body fluid* - SBF)).



**Figura 2.2.** Espectro de FTIR do Bioglass® 45S5 após 0, 1 e 2h em solução de TBS (Adaptado de Hench [11]).

A Figura 2.2 mostra os espectros de FTIR do Bioglass® 45S5 quando submetido a uma solução de TBS a 37 °C, por tempos variados. Neste vidro, a troca iônica com os álcalis e dissolução da rede, ocorrem rapidamente e reduzem a intensidade dos modos vibracionais das ligações de Si-O-Na e Si-O-Ca, que são substituídas pelas vibrações da ligação Si-OH, com somente um íon oxigênio monoligado (oxigênios não ponteantes ou non-bridging oxygen-NBO), o teor de álcalis é reduzido a uma profundidade de até 0,5  $\mu\text{m}$  dentro de alguns minutos. A espectroscopia de elétrons Auger (AES) [15] mostrou que em apenas dois minutos são lixiviados os álcalis em profundidade maior que 0,1  $\mu\text{m}$ . À medida que as reações do estágio 1 e 2 continuam, os modos de vibração Si-OH (NBO) são substituídos por vibrações de estiramento de ligação com dois oxigênios monoligados Si-2NBO. Como mostrado na Figura 2.3, após 20 minutos, as vibrações Si-2NBO são quase totalmente substituídas por outro modo de vibração denominado Si-O-Si, entre dois tetraedros adjacentes [11,16,17].



**Figura 2.3.** Variações no espectro de FTIR de um vidro Bioglass® 45S5 em função do tempo num ensaio em solução TBS (Adaptado de [11,16,18]).

Este novo modo de vibração corresponde à formação da camada de sílica-gel pela reação de policondensação entre silanóis (estágio 3). Este modo diminui em frequência até desaparecer, após uma hora de crescimento da camada de CaP. Em dez minutos, aparece uma vibração de flexão P-O associada à formação da camada amorfa CaP. Isto ocorre devido à precipitação da solução levando ao estágio 4. Hench & Clark [19] mostraram que em dois minutos o enriquecimento de Ca e P ocorreu na superfície do vidro até uma profundidade de aproximadamente 20 nm. Ogino, Ohuchi & Hench[20] mostraram que, por uma hora, a camada de CaP cresceu para 200 nm de espessura [11,16,17].

Dentro de 40 minutos, a vibração de ligação P-O é forte e exibe uma frequência decrescente à medida que a camada de CaP cresce. Em cerca de  $1,5 \pm 0,2$  h, a vibração de flexão P-O associada à camada amorfa de fosfato de cálcio é substituída por dois modos de vibração P-O atribuídos à apatita cristalina. Paralelamente a isso, aparece no espectro do infravermelho, o modo de vibração C-O que foi incorporado à rede cristalina da apatita. Os cristais são

então nucleados e crescem como hidroxicarbonato apatita (HCA), que é a mesma fase que se forma na mineralização dos tecidos [11,16,17].

### 2.3 Vitrocerâmicas bioativas

Vitrocerâmicas (VC) são materiais policristalinos obtidos por cristalização controlada de certos tipos de vidros e podem conter uma ou mais fases cristalinas e vítreas [21]. Adicionalmente, suas propriedades são fortemente influenciadas pela distribuição do tamanho e fração volumétrica dos cristais [22].

É possível encontrar na literatura diversos estudos que visaram desenvolver materiais vítreos bioativos parcialmente cristalizados com potencial para aplicações biomédicas [23–26]. No entanto, desenvolver materiais bioativos com boas propriedades mecânicas ainda é um desafio para a Engenharia de Materiais.

Apesar disso, devido a possibilidade de controle microestrutural, vitrocerâmicas são materiais com potencial para as aplicações citadas. Como apontado por Hench *et al.* [22], VC bioativas proporcionam a formação da fase cristalina de hidroxicarbonato apatita na interface implante/tecido, que induz a uma boa ligação química. Dessa forma, a ligação interfacial é suficientemente forte para que seja necessário um polimento abrasivo com papel SiC para remover os cristais de hidroxiapatita da superfície.

A fim de melhorar as propriedades mecânicas, foram desenvolvidas vitrocerâmicas contendo diferentes fases cristalinas que, apesar da alta fração cristalizada, permanecem bioativas. Estes materiais conhecidos como vitrocerâmicas bioativas, apresentam uma melhora na resistência mecânica dos materiais, se comparado ao vidro precursor. As vitrocerâmicas bioativas mais conhecidas são Cerabone A/W<sup>®</sup>, Bioverit<sup>®</sup>, Ceravital<sup>®</sup> e Biosilicato<sup>®</sup> [27].

Tomando a Cerabone<sup>®</sup> como exemplo, apesar de sua alta resistência à compressão, o seu módulo de elasticidade é muito alto quando comparado ao do osso cortical, e sua bioatividade é muito inferior à do Bioglass<sup>®</sup> 45S5 (estas propriedades podem ser vistas na Tabela 2.2). Sendo assim, o desafio desta pesquisa é desenvolver um material vitrocerâmico que apresente resistência

mecânica próxima ao Cerabone<sup>®</sup> e também bioatividade comparável ao Bioglass<sup>®</sup> 45S5 [27,28]. As propriedades mecânicas desses ossos em comparação com o vidro Bioglass<sup>®</sup> 45S5 e as vitrocerâmicas comerciais podem ser observadas com mais detalhes na Tabela 2.2.

**Tabela 2.2.** Propriedades mecânicas de ossos corticais e trabecular, o Bioglass<sup>®</sup> 45S5, e vitrocerâmicas [8,16,18,27,29–32].

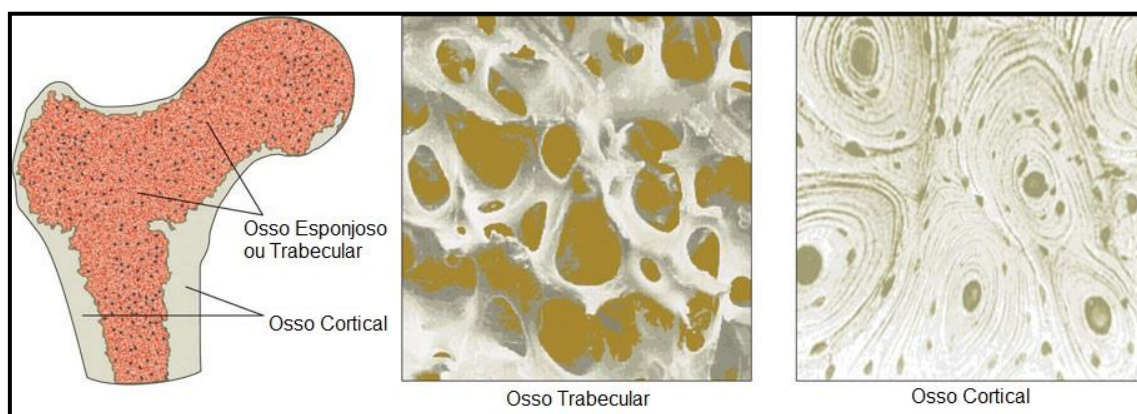
Propriedades	Osso cortical	Osso Trabecular	Bioglass <sup>®</sup> 45S5	Biosilicato <sup>®</sup>	Cerabone A/W <sup>®</sup>	Hidroxiapatita
Resistência a compressão (MPa)	100-230	2-12			1080	40-70
Resistência a tração (MPa)	50-150		42			600-1000
Resistência a flexão (MPa) (4 pontos)	50-150	10-20	70	200	215	115-200
Deformação após a fratura (%)	1-3	5-7				
Módulo elástico (GPa)	7-30	0,05-0,5	50	70	220	80-120
Tenacidade à fratura ( $K_{Ic}$ ) (MPa m <sup>1/2</sup> )	2-12	0,1	0,6	1	2	1
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,6-2,1	1	2,65		3,07	3,16
Dureza Vickers (GPa)			4,58		6,67	1-1,2
Índice de Bioatividade ( $I_B$ )			12,5	10	3,2	3,1

Uma estratégia adotada por Peitl *et al.* [33] para melhorar as propriedades mecânicas sem comprometer significativamente a bioatividade foi por meio da cristalização controlada de uma composição próxima a do Bioglass<sup>®</sup> 45S5. Apesar da cristalização não inibir a formação da camada de hidroxicarbonato apatita (HCA) quando a vitrocerâmica é exposta a solução de SBF, eles notaram que o tempo para o início da formação da camada de HCA aumentou de 10 para 22 horas quando a vitrocerâmica “totalmente” cristalizada.

Posteriormente, Peitl *et al.* [14,29] estudaram o efeito da fração cristalizada em outras composições dentro do sistema Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e observaram resultados semelhantes nas quais mesmo composições livres de fósforo foram capazes de formar uma camada de HCA incorporando íons P do SBF. Ainda no mesmo estudo, foi observado que as vitrocerâmicas com maior fração cristalizada são menos bioativas do que os vidros de origem, no entanto,

mais bioativas do que vitrocerâmicas e cerâmicas comerciais. O Biosilicato<sup>®</sup>, é tão bioativo quanto o Bioglass<sup>®</sup> 45S5, pois possui composição química muito próxima, quando o Biosilicato<sup>®</sup> possui duas fases cristalinas, esta vitrocerâmica torna-se inclusive mais bioativa do que o vidro precursor. De acordo com Crovace *et al.* [34], o tempo necessário (ou “onset”) para a formação de HCA ( $602\text{ cm}^{-1}$ ) para o Bioglass<sup>®</sup> 45S5 é de aproximadamente 6 h, de 10 h para Biosilicato<sup>®</sup> contendo apenas 1 fase e de apenas 4 h para Biosilicato<sup>®</sup> contendo 2 fases.

A maioria dos implantes estão em contato com o osso. Os dois tipos básicos de ossos podemos citar o trabecular (ou esponjoso) e o osso cortical, cujas propriedades mecânicas foram apresentadas na Tabela 2.2. O osso esponjoso é menos denso do que o cortical e ocorre nas extremidades dos ossos. Devido à sua menor densidade, o osso esponjoso tem um menor módulo de elasticidade e maior deformação antes da fratura que o osso cortical. Ambos possuem maior módulo de elasticidade que os tecidos macios, como tendões e ligamentos. Essa diferença de rigidez (módulo de elasticidade) garante um gradiente suave no estresse mecânico entre os vários tipos de tecidos conjuntivos[18]. Na Figura 2.2 temos uma representação simplificada da anatomia do osso.



**Figura 2.4.** Os dois tipos básicos de tecido ósseos: trabecular e cortical (Adaptado de [35]).

As vitrocerâmicas comerciais foram originalmente desenvolvidas para superar as propriedades mecânicas dos vidros bioativos. Portanto, suas



propriedades mecânicas em relação ao osso são de grande interesse, e quando comparamos a tenacidade à fratura das vitrocerâmicas bioativas comerciais ( $0,6-2,1 \text{ MPa m}^{1/2}$ ) a do osso cortical ( $2-12 \text{ MPa m}^{1/2}$ ) torna-se claro que esta propriedade ainda precisa ser significativamente melhorada. O módulo de elasticidade ( $45-220 \text{ GPa}$ ) também é muito superior ao valor desejado do osso cortical ( $7-30 \text{ GPa}$ ). Portanto, isso nos leva a observar que os materiais comerciais atuais são propensos a fratura ou causam o chamado “*stress-shielding*”, esse fenômeno ocorre quando o implante impede que o tecido ósseo seja devidamente solicitado [36].

O elevado módulo elástico dos implantes faz com que o material suporte quase toda a carga mecânica na região da prótese, e impede que o tecido ósseo também seja submetido a solicitações mecânicas naturais, assim podem aparecer problemas clínicos no paciente, visto que o osso é um tecido dinâmico e necessita de estímulo mecânico constante. Dessa forma, o fenômeno de “*stress-shielding*” enfraquece o tecido na região onde o nível de solicitação é menor, que pode resultar na deterioração e reabsorção do tecido na interface tecido/implante. Como consequência disso pode ocorrer o afrouxamento do implante e fratura do osso ou da interface [16,37,38].

Dentre as propriedades mecânicas citadas, o módulo elástico (módulo de Young) é considerado uma propriedade chave para a melhor compreensão de várias outras, tais como o coeficiente de Poisson e o módulo de cisalhamento. Tais estudos são cruciais para entender e prever o desempenho do material sob condições de aplicação [39–41]. Já a dureza e a tenacidade à fratura são parâmetros necessários para a previsão do desempenho mecânico dos materiais estruturais. Uma vez que, uma das limitações mais importantes no uso de vitrocerâmicas no campo biomédico é sua baixa tenacidade à fratura [42].

O índice de bioatividade ( $I_B$ ) das vitrocerâmicas comerciais, como as já citadas, é muito inferior ao de alguns vidros e vitrocerâmicas bioativos. Enquanto o Bioglass® 45S5 apresenta  $I_B$  de 12,5, o da Hidroxiapatita é de 3,1 e o Cerabone A/W® é de 3,2 como já foi mostrado na Tabela 2.2. Ou seja, enquanto Bioglass® 45S5 leva cerca de 8 dias para que 50% de sua superfície

esteja ligada às células do tecido, a Hidroxiapatita leva cerca de 32 dias e o Cerabone A/W® cerca de 31, o qual indica que esta propriedade também precisa ser melhorada.

## 2.4 Importância da microestrutura acicular

De forma geral, a resistência mecânica adequada e as taxas controladas de reação e dissolução são as propriedades mais importantes dos vidros bioativos destinados a substituir tecidos ósseos. A resistência mecânica (à compressão) teórica típica de vidros silicatos isentos de defeitos é de aproximadamente 35 GPa. No entanto, a presença de defeitos diminui visivelmente a resistência, que em vidros comuns varia de 14-70 MPa [43].

As vitrocerâmicas têm como vantagem adicional a sua produção como materiais usináveis. A sua composição química controla a capacidade de formar um vidro e determina seu grau de trabalhabilidade. A microestrutura é de igual importância em relação à composição, sendo a chave para a maioria das propriedades mecânicas e ópticas das vitrocerâmicas. A microestrutura depende da composição química e das fases cristalinas formadas, que também podem ser modificadas dependendo do tratamento térmico adotado [44]. A Tabela 2.3 mostra de forma resumida os principais fatores que controlam o *design* de uma vitrocerâmica:

**Tabela 2.3.** Design de vitrocerâmicas (Adaptado de Höland [44]).

### Composição

- Composição Química

- Formação e trabalhabilidade do vidro

- Nucleação interna ou de superfície

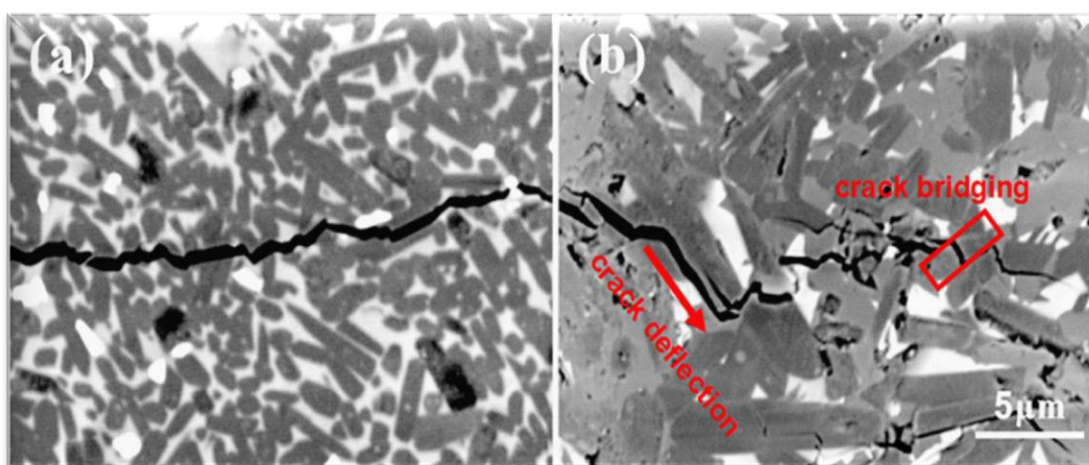
- Formação de fases

- Características físicas e químicas, por exemplo: dureza, densidade, coeficiente de expansão térmica e resistência ácida.

### Microestrutura

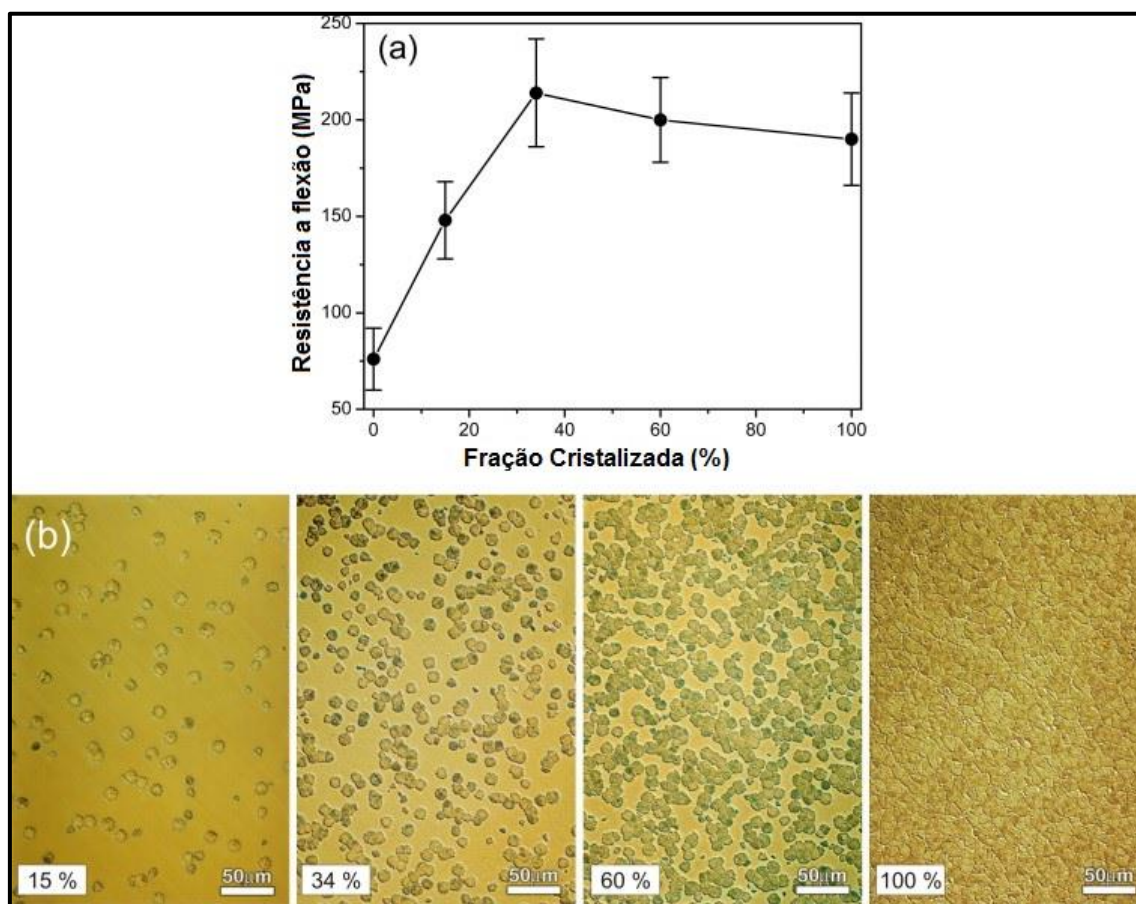
- Pode alterar as propriedades mecânicas da vitrocerâmica

A cristalização pode ser considerada como a principal razão da melhoria nas propriedades mecânicas de vidros bioativos. Três mecanismos principais são geralmente considerados para explicar o aumento da tenacidade em vitrocerâmicas: a existência de tensões residuais entre os cristais e a matriz vítrea residual, processos de deflexão das trincas e o aumento do módulo de elasticidade. Na figura abaixo pode-se observar que, as trincas se propagam dentro da fase vítrea residual e são desviadas pelos cristais, o que aumenta a resistência do material [29,36].



**Figura 2.5.** Deflexão de trincas (*crack deflection*) pelos cristais dentro da matriz vítrea de uma vitrocerâmica de  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  [45].

Peitl *et al.* [29] observou que para o Biosilicato® o aumento da resistência à flexão é dependente do aumento na cristalinidade. E essa resistência atinge um limite em que percentagens acima de 34% há uma diminuição da resistência a flexão. Porém, ainda assim a maioria das vitrocerâmicas são pelo menos duas vezes mais resistentes que o vidro de origem. A Figura 2.6 mostra micrografias obtidas a partir de amostras vítreas parcialmente e totalmente cristalizadas estudados por Peitl *et al.* [29].



**Figura 2.6.** (a) Dependência da resistência à flexão em relação fração cristalizada para o Biosilicato® com um tamanho de cristal constante de 13  $\mu\text{m}$  e (b) micrografias ópticas das microestruturas correspondentes para 15%, 34%, 60% e amostras totalmente cristalizadas. (Adaptado de Peitl *et al.* [29]).

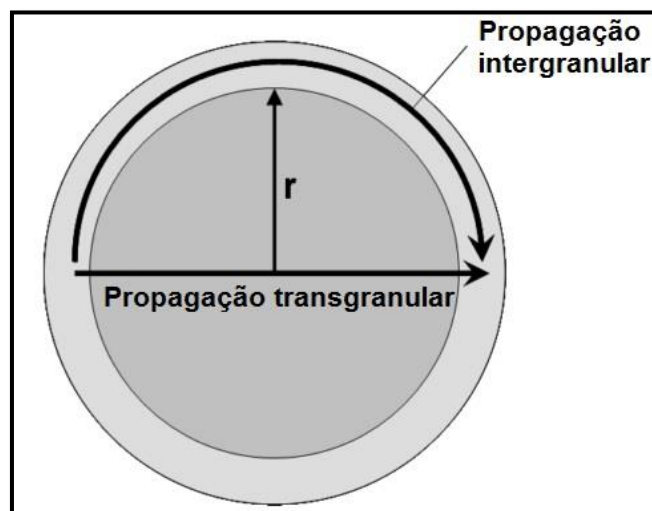
Um dos principais parâmetros que influenciam o desempenho mecânico dos materiais vitrocerâmicos são a forma dos cristais e a fração da fase cristalina imersa na matriz vítrea [46]. Uma das vitrocerâmicas comercialmente disponíveis mais bem sucedidas para aplicações dentárias, é baseada em dissilicato de lítio (LS2). Estas vitrocerâmicas normalmente contém fração cristalizada variando de 50-80%, com cristais na forma de pequenas placas de 1-10  $\mu\text{m}$  dispersos na fase vítrea residual. As principais fases cristalinas são normalmente dissilicato e metassilicato de lítio. A microestrutura composta por cristais alongados, com orientação aleatória e fração cristalizada

suficientemente alta, para que haja um entrelaçamento entre estes cristais, é responsável por sua alta resistência mecânica [47].

Outro fator que pode afetar significativamente as propriedades mecânicas é a fração cristalizada. Serbena *et al.* [47] observaram que em uma amostra de dissilicato de lítio ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ) com fração cristalizada de 32% a deflexão da trinca é evidente e está associada à mudança no caminho da mesma quando esta encontra um cristal. Pois a deflexão da trinca torna-se mais significativa à medida que a fração cristalizada aumenta.

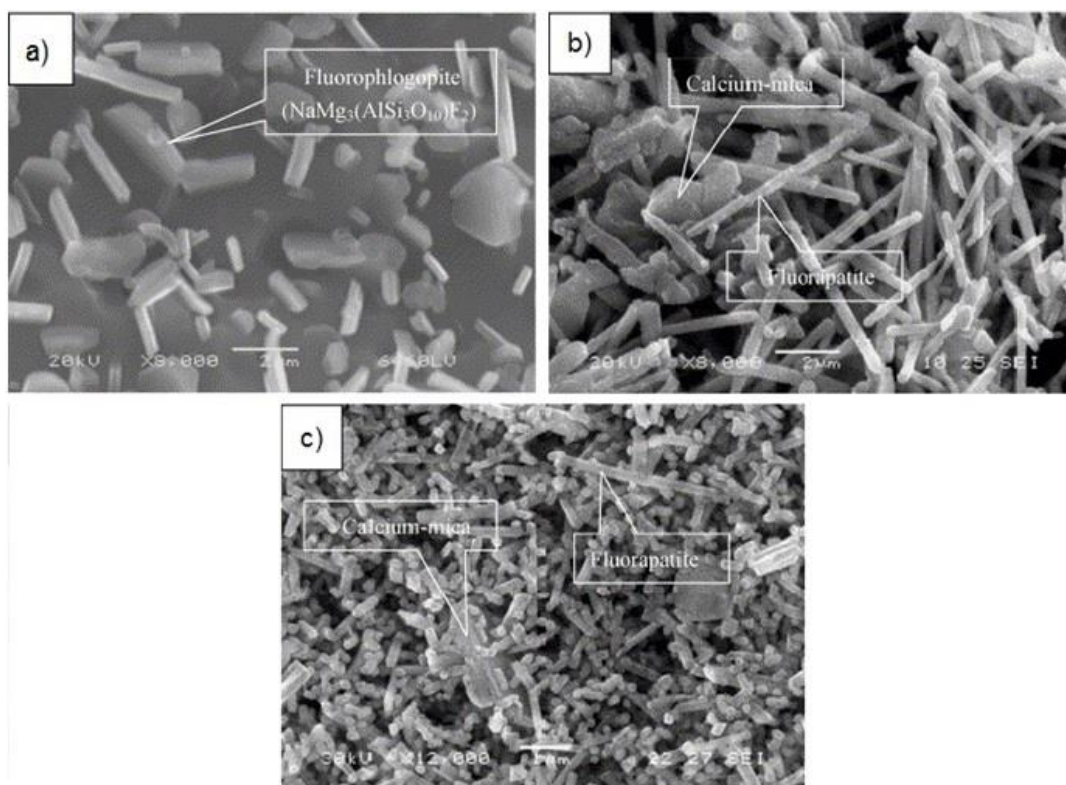
Como observado por Charitidis *et al.* [46], a redução do tamanho dos cristais ou da largura destes, semelhantes a agulhas, podem afetar o modo de fratura de intergranular (entre grãos) para transgranular (através dos grãos), ou vice-versa.

Na figura abaixo está representado este fenômeno num cristal de raio  $r$ :



**Figura 2.7.** Representação esquemática dos dois diferentes caminhos da trinca. O caminho curvo corresponde à propagação intergranular, através da região da interface. E o caminho reto à propagação transgranular, através da maior parte do cristal (Adaptado de Charitidis *et al.* [46]).

Para enfatizar este contexto Xiang *et al.* [48] prepararam vitrocerâmicas (VC) de composições diferentes, com cristais de fluorapatita tipo agulha a partir de vidros a base de mica, ver Figura 2.8.



**Figura 2.8.** Microestrutura de diferentes amostras aquecidos a 925 °C por 12 h: a) vitrocerâmica 1 b) vitrocerâmica 2 e c) vitrocerâmica 3 (Adaptado de Xiang *et al.* [48]).

Os efeitos desses cristais nas propriedades mecânicas e bioatividade foi investigado. Devido a prevalência de cristais de mica na forma de placas e poucos cristais na forma de agulhas de fluorapatita, a vitrocerâmica 1 apresentou fração insuficiente de cristais e exibiu a menor dureza, como mostrado na Tabela 2.4.

**Tabela 2.4.** Dureza Vickers e tenacidade à fratura das vitrocerâmicas à base de mica [48].

Amostra	Dureza Vickers (Gpa)	Tenacidade à fratura (MPa m <sup>1/2</sup> )
Vitroceraâmica 1	3,2 (0,1)	0,8 (0,1)
Vitroceraâmica 2	4,1 (0,1)	2,3 (0,2)
Vitroceraâmica 3	5,1 (0,2)	3,1 (0,3)

Além disso ela (vitroceraâmica 1) também mostrou a menor tenacidade à fratura, porque os cristais de mica não se entrelaçaram. A vitrocerâmica 2

mostra microestrutura semelhante à da vitrocerâmica 3. Porém, a vitrocerâmica 3 apresentou uma maior quantidade de cristais aciculares de fluorapatita e uma microestrutura mais fina, logo, maior dureza do que a vitrocerâmica 2. Indicando que a tenacidade à fratura depende fortemente da fração volumétrica dos cristais tipo agulha.

Em geral, a presença de cristais tipo agulha em vitrocerâmicas é muito eficaz para aumentar a tenacidade à fratura, com razão de aspecto  $l/d > 4$ , em que  $d$  é o diâmetro, e o comprimento  $l > 2 \mu m$  [48,49]. E apesar de a vitrocerâmica 3 apresentar menor razão de aspecto (10 - 16) que a vitrocerâmica 2 (15 - 24), a 3ª apresentou uma maior fração de cristais aciculares (~25%) do que a vitrocerâmica 2 (~12%), tendo portanto melhores propriedades mecânicas.

Portanto, a literatura mostra que vitrocerâmicas com alta densidade de cristais aciculares apresentam maior resistência à fratura. Isto acontece porque o arranjo desses cristais na matriz vítrea é eficaz na deflexão de trincas, fazendo que uma grande quantidade de energia seja consumida antes da fratura.

Dessa forma, a resistência mecânica e tenacidade do material é diretamente proporcional à razão de aspecto dos cristais distribuídos na matriz [50]. E embora a vitrocerâmica 3 tenha apresentado menor razão de aspecto que a vitrocerâmica 2, esta última apresentou maior fração de cristais de tipo agulha, e como consequência apresentou muitas deflexões de trincas [48,49].

## 2.5 Vitrocerâmicas sinterizadas

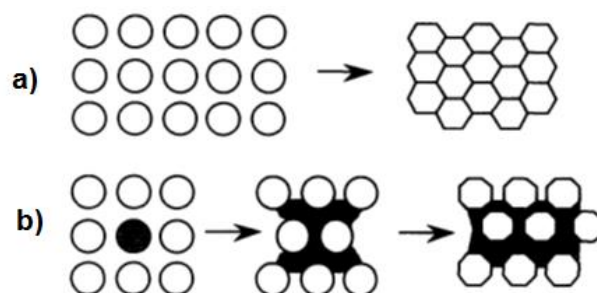
Vitrocerâmicas são materiais formados pela nucleação e cristalização controlada, que geralmente é feito através de tratamentos térmicos simples ou duplos. Uma outra rota alternativa e comercialmente viável é a sinterização e cristalização do vidro a partir do pó compactado [51,52]. Tendo em vista que as cerâmicas são materiais frágeis, a sinterização tem a vantagem de permitir o preparo de amostras na forma desejada, sem a necessidade de usinagem, obtendo peças com um bom acabamento superficial [52]. Além de nos permitir

comparar suas propriedades com outras vitrocerâmicas bioativas, já que algumas delas são preparadas pela rota de sinterização (que é o caso da A/W)

A sinterização é um fenômeno complexo no qual vários processos estão ocorrendo simultaneamente. E tem como objetivo, obter a densidade teórica na temperatura mais baixa possível [52].

A força motriz para que ocorra a sinterização é a redução do excesso de energia associada à superfície das partículas. Dessa forma, se dá pelo aumento do tamanho médio das partículas por meio do coalescimento das partículas (*coarsening*), e/ou eliminação da interface sólido/vapor criando um contorno de grão, seguido pelo crescimento de grãos, o que leva a densificação. Esses dois mecanismos geralmente estão em competição. Se os processos atômicos que levam à densificação dominam, os poros diminuem e desaparecem com o tempo densificando o material. Mas se os processos atômicos que levam ao coalescimento das partículas são mais rápidos, tanto os poros quanto os grãos aumentam com o tempo. Dessa forma, para entender o processo é importante medir a densificação, o tamanho dos grãos e poros em função das variáveis de sinterização, como o tempo, temperatura e tamanho inicial das partículas, em que a taxa de densificação é uma função que depende fortemente da temperatura [52].

Basicamente, a sinterização pode ocorrer na presença ou ausência de fase líquida (Figura 2.9), dentre elas: a sinterização por fase líquida e a sinterização no estado sólido. Além dessas duas possibilidades ainda são consideradas a sinterização por vitrificação e sinterização por fluxo viscoso [52,53].



**Figura 2.9.** a) Sinterização no estado sólido b) Sinterização por fase líquida [52].



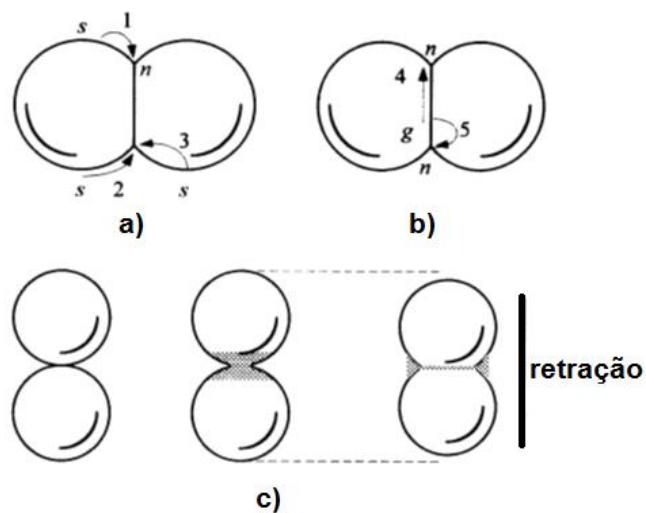
Na sinterização no estado sólido o corpo a verde é aquecido a uma temperatura aproximadamente 0,5-0,9 do ponto de fusão. E dessa forma a união das partículas e redução da porosidade é realizada por meio da difusão atômica, sem presença de líquidos [54].

Já na sinterização por fase líquida, a sinterização é realizada em uma temperatura acima da *solidus* de um dos componentes formando-se um líquido durante o processamento. A quantidade de líquido formado é muito baixa para preencher a porosidade entre partículas, de modo que são necessários processos adicionais para atingir a densificação total. No entanto, o líquido contribui para os movimentos de matéria. A dissolução parcial das partículas modifica sua morfologia e pode levar ao desenvolvimento de novas fases [52,55].

Na vitrificação existe uma fase líquida abundante resultante da fusão de alguns dos componentes iniciais ou de produtos da reação entre eles. Este líquido preenche os espaços entre as partículas não fundidas e a consolidação ocorre principalmente pela penetração do líquido nos interstícios devido às forças capilares, depois solidificação durante o resfriamento, para dar fases cristalizadas ou vítreas. No entanto, a quantidade de líquido não deve ser excessiva, e sua viscosidade não deve ser muito baixa, a fim de evitar que o corpo entre em colapso sob o seu próprio peso e perca a forma [54,55].

Já no caso da sinterização por fluxo viscoso uma parte das partículas do vidro é aquecido próximo ou acima da temperatura de amolecimento. E por meio da deformação plástica a densificação ocorre sob a influência da tensão superficial [54].

Conseqüentemente, os mecanismos, além da deformação viscosa ou plástica, que podem levar à densificação são a difusão do contorno de grão e a difusão em massa da área de contorno do grão para a área do pescoço, como mostrado na (Figura 2.10). Em termos atômicos, ambos os mecanismos envolvem a difusão de íons da região de contorno de grão em direção à área do pescoço, para a qual a força motriz é a concentração de vacância induzida pela curvatura, para onde o fluxo atômico se difundirá, preenchendo os poros [52].



**Figura 2.10.** Mecanismos atômicos básicos que podem levar a (a) coalescimento e mudança no formato do poro, (b) densificação e (c) Ilustração de como a difusão das partículas leva à densificação [52].

Os processos físicos que controlam a cinética de densificação de materiais vítreos são a energia da superfície da partícula que é a força motriz, enquanto o escoamento viscoso é o caminho cinético pelo qual a área da superfície é minimizada. Geralmente nos sistemas vítreos, devido à grande área superficial ocorre uma cristalização prévia nas partículas, impedindo a sinterização por fluxo viscoso, o que torna esses mecanismos concorrentes, resultando em microestruturas com uma variedade de porosidade e fração cristalina [56–58].

Durante a sinterização do Bioglass®, por exemplo, ocorre a cristalização, pois possui uma janela muito estreita entre a temperatura de transição vítrea e o início da cristalização. Dessa forma, ao substituir o Na pelo K, pode-se ter um aumento nessa diferença de 138 para 172 K, quando totalmente substituído [59], pois, para sinterizar um vidro por fluxo viscoso, a temperatura deve estar acima de  $T_g$  (temperatura de transição vítrea), mas abaixo da temperatura de início de cristalização ( $T_x$ ) [60].

Dessa forma, devemos considerar diversos fatores que podem influenciar na cinética de densificação dos materiais cerâmicos. Dentre esses fatores incluem-se tamanho e empacotamento das partículas, atmosfera de

sinterização, grau de aglomeração, temperatura tempo de tratamento e presença de impurezas [61]; e como pode-se notar a partir do parágrafo acima, a composição é um fator essencial a influenciar diretamente na sinterização do material.

Assumimos que a viscosidade do vidro original controla a processo de sinterização com cristalização concorrente. No entanto, a viscosidade efetiva do compacto muda com o tempo devido à cristalização. Pois com a cristalização de materiais não-estequiométricos a composição do vidro residual se altera, além da presença de cristais na superfície das partículas que dificultam o fluxo viscoso [62]. Devido à importância dos empacotamento das partículas Soares *et al.* [62], por exemplo, misturaram duas distribuições de tamanho de partícula, a fim de maximizar a densidade do compacto a verde.

As etapas da sinterização por fluxo viscoso são descritas por vários modelos matemáticos (modelo de Clusters, modelo de Frenkel e Modelo de Mackenzie e Shuttleworth). Esses modelos levam em consideração também diversas propriedades dentre as já citadas, a densidade do compacto a verde, a distribuição de tamanho de partícula, a viscosidade, ainda a taxa de crescimento de cristais, a  $T_g$ , o número total de sítios de nucleação de superfície por unidade de área ( $N_s$ ) e a energia superficial do vapor de vidro ( $\gamma$ ) [62].

Assim, nesta tese foi realizado concomitantemente um estudo de sinterização, com três diferentes tamanhos de partícula a fim de obter uma vitrocerâmica com propriedades mecânicas comparáveis as da A/W e superior bioatividade, tendo em vista que a Cerabone<sup>®</sup> (marca comercial da vitrocerâmica A/W), é a vitrocerâmica bioativa mais amplamente utilizada com sucesso para a substituição óssea [27].



### 3 OBJETIVOS

O objetivo desta tese foi obter vitrocerâmicas de uma nova composição de vidro bioativo do sistema  $K_2O-CaO-SiO_2-P_2O_5$  que combinem bioatividade, resistência e módulo elástico e que estas propriedades sejam comparáveis ao Bioglass® 45S5, Cerabone A/W® e Biosilicato®, respectivamente.

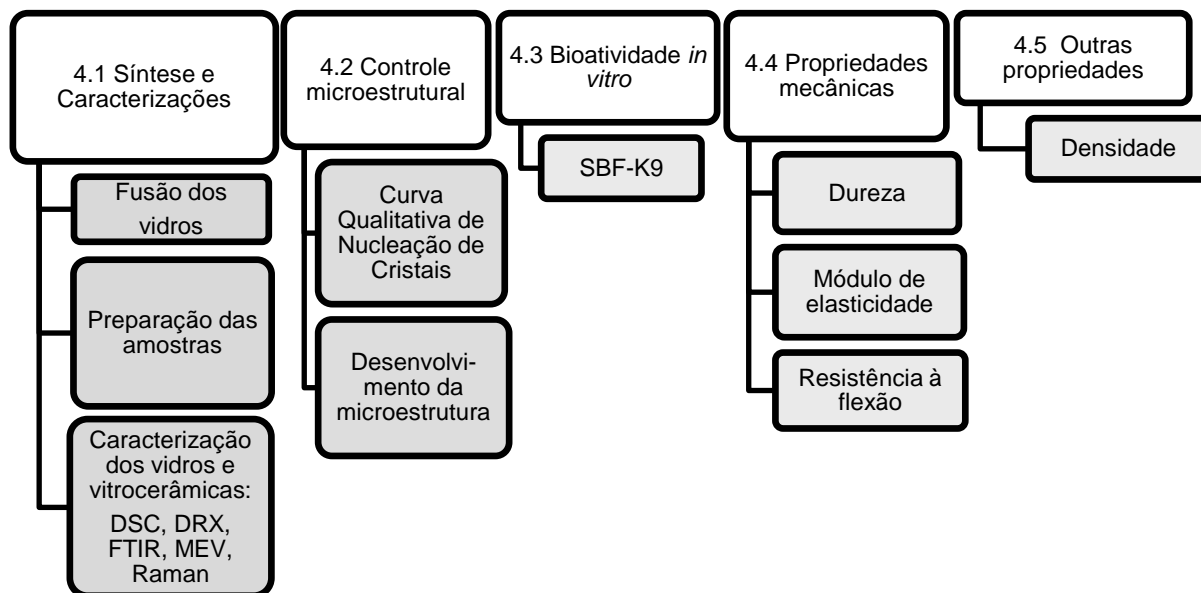
#### 3.1 Objetivos específicos

- ✓ Realizar um controle microestrutural por meio de três diferentes rotas de tratamentos térmicos:
- ✓ Obter cristais aciculares, levando em consideração os efeitos do tamanho e fração volumétrica dos cristais sobre as propriedades mecânicas das vitrocerâmicas;
- ✓ Material que visa aplicações compatíveis com tecidos ósseos onde há maior solicitação mecânica, como por exemplo, enxerto ósseo, espaçador intervertebral da coluna cervical e lombar, osso íliaco, entre outros.



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

No fluxograma representado na Figura 4.1 encontram-se as etapas que foram desenvolvidas neste trabalho.



**Figura 4.1.** Fluxograma esquemático de apresentação da metodologia.

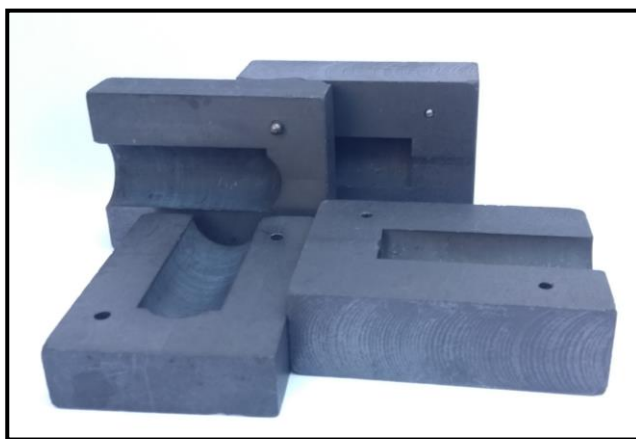
A maior parte dos experimentos deste trabalho, incluindo a preparação das novas composições vítreas, foi realizada no Laboratório de Materiais Vítreos (LaMaV/UFSCar – SP). Os testes de resistência à flexão biaxial foram realizados em parceria com o Laboratório de Propriedades Mecânicas e de Superfícies da UEPG, e os de Espectroscopia Raman com o Departamento de Física da UFSCar.

### 4.1 Síntese e Caracterizações

#### 4.1.1 Síntese via fusão

Todos os reagentes utilizados para o preparo das composições vítreas que foram estudadas neste trabalho possuem grau analítico P. A., sendo eles: carbonato de cálcio (J. T. Baker, 99,3%), carbonato de sódio (Sigma-Aldrich, 99%), carbonato de potássio (Sigma-Aldrich, 99%), fosfato dipotássico (J. T. Baker, 99,5%), e dióxido de silício (Vitrovita N, 99,99%). Os reagentes foram

previamente secados por um período de 12 horas na temperatura de 120 °C para eliminação de água, e posteriormente pesados e homogeneizados em um moinho de bolas por 12 horas. Em seguida, a mistura obtida foi inserida em um forno elétrico (Deltech Inc., DT-33-RS-812C, Denver, Colorado, USA) em cadinho de platina (Pt) a temperatura elevada até 1350 °C mantida por 4 h. O líquido foi vertido e, com o objetivo de garantir a homogeneidade, refundido por mais duas vezes. Por fim, o fundido foi vertido em dois tipos de moldes: (1) cilíndrico de grafite com 12 e 14 mm de diâmetro x 35 mm de comprimento (Figura 4.2), e (2) retangular de 5 x 3,5 x 35 mm.



**Figura 4.2.** Moldes de cilindro de grafite com 12 e 14 mm de diâmetro x 35 mm de comprimento.

As amostras vítreas foram submetidas a tratamento térmico em um forno tipo mufla a uma temperatura de 50 °C abaixo da temperatura de transição vítrea ( $T_g - 50$  °C), por um tempo de 2 horas. A programação utilizada foi: aquecimento à taxa de 30 °C/min e resfriamento até 30 °C por 3 °C/min. Este tratamento térmico, conhecido por recozimento, tem o objetivo de eliminar tensões residuais no vidro, a fim de possibilitar o corte no momento da preparação das amostras que foram utilizadas para experimentos do controle microestrutural, bioatividade e propriedades mecânicas.

#### 4.1.2 Preparação das amostras

Parte dos vidros recozidos foram cortados em dimensões aproximadas de 3,0 x 3,0 x 2,5 mm, com auxílio de uma máquina de corte da marca Buehler



(modelo Isomet Low Speed Saw) e equipada com um disco diamantado; neste caso, a água foi utilizada como fluido de corte. Estas amostras foram preparadas com o intuito de estudar o tamanho dos cristais em função dos tratamentos térmicos para fins de controle microestrutural e medidas de calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Tendo como base os resultados obtidos via DSC, amostras vítreas foram submetidas a tratamentos térmicos. O objetivo destes tratamentos térmicos foi obter uma vitrocerâmica com microestrutura formada predominantemente por cristais aciculares e com razoável fração cristalizada, para identificação das fases. Neste primeiro momento, amostras vítreas tiveram formato cúbico e massa superior a ~600 mg. Após os tratamentos térmicos, a amostras foram moídas com auxílio de um almofariz e um pistilo de ágata. Esta etapa foi importante para realizar experimentos de difração de Raios X no LaMaV, o qual é descrito no subitem 4.1.3.2.

Foram preparadas amostras vítreas na forma de discos com faces paralelas, com 2 mm de espessura e 12 mm de diâmetro. Posteriormente, os discos foram desbastados em lixas de carbetto de silício 320 e 400µm para os ensaios de bioatividade *in vitro*, baseando-se na norma ISO 10993-14:2001 [63], que consiste na exposição do material a ser estudado em uma solução de SBF-K9.

Para o estudo das propriedades mecânicas, a partir dos cilindros de 14 x 35 mm, foram cortados discos de 6,5 mm de espessura para tratamentos térmicos e obtenção de vitrocerâmicas. Os discos deveriam ter faces paralelas e ser desbastados até a lixa de 1200 µm, até atingir espessura de 1,2 mm, seguindo a norma ISO 6872 [64] para a preparação das amostras. Em seguida as faces paralelas foram polidas utilizando-se uma suspensão de óxido de cério (CeO<sub>2</sub>) diluído em água.

### **4.1.3 Caracterização dos vidros e vitrocerâmicas**

#### **4.1.3.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**

Inicialmente a técnica de DSC foi utilizada como ferramenta para o planejamento dos experimentos de crescimento dos cristais objetivando o

controle microestrutural. As amostras foram aquecidas desde a temperatura ambiente até 1350 °C a uma taxa de 10 °C/min. Este procedimento permitiu identificar as temperaturas de transição vítrea, de início de cristalização e de pico de cristalização ( $T_g$ ,  $T_X$  e  $T_P$ , respectivamente).

Experimentos de DSC também foram realizados entre as taxas de aquecimento de 10 – 80 °C/min para comparação com os dados de Microscopia de Aquecimento, assim como também foram realizados experimentos até taxas de aquecimento de 300 °C/min, para fins de estudo microestrutural.

As curvas de DSC foram analisadas através do *software* Proteus®. Estas medidas foram conduzidas ao ar, com fluxo de gás nitrogênio para proteger a balança de precisão do equipamento Netzsch modelo STA F3 Jupiter. Todos os experimentos foram realizados em cadinhos de platina. As medidas realizadas com as taxas de aquecimento acima de 50 °C min foram feitas utilizando o forno High Speed.

#### **4.1.3.2 Difração de Raios X**

Os difratogramas foram coletados à temperatura ambiente em um Difratorômetro da marca Siemens Ultimate IV com radiação de  $\text{CuK}\alpha$ . Os experimentos foram realizados na faixa de  $2\theta$  entre 10° e 80°, com um passo angular de 0,02°/s. Os dados obtidos foram tratados através *software* Crystallographica Search Match, e da base de dados do sistema JCPDS (*Joint Committe on Power Diffraction Standards*).

#### **4.1.3.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (do inglês, *FTIR*).**

Análises de FTIR foram conduzidas a fim de verificar a formação da camada de hidroxicarbonato apatita nas amostras vítreas ou parcialmente cristalizadas após imersão na solução de SBF-K9. De acordo com a norma ISO 10993-14:2001 [63], foram utilizadas amostras na forma de disco (rever subitem 4.1.2).

Os espectros de FTIR foram coletados através do modo de reflectância difusa, com varredura de 400 a 2000  $\text{cm}^{-1}$  e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Para isso, utilizamos o espectrômetro Spectrum GX FTIR System (Perkin Elmer, EUA).

#### **4.1.3.4 Espectroscopia Raman**

Os espectros de espalhamento Raman foram obtidos em um espectrômetro Raman com monocromador triplo (T-64000, HORIBA Jobin Yvon S.A.S., Longjumeau, França) equipado com detector CCD. Todos os espectros foram obtidos à temperatura ambiente utilizando objetivas de 100x, usando uma grade de 600 gr/mm. A potência do laser (laser de 532 nm - laser verde) foi de aproximadamente 10 mW. Os espectros foram registrados na região de 1400 a 200  $\text{cm}^{-1}$  com 20 acumulações de 120 segundos. Para garantir uma maior confiabilidade dos resultados adquiridos, os espectros foram coletados em diferentes pontos das amostras.

#### **4.1.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).**

Ensaio de microscopia eletrônica de varredura foram utilizados com dois propósitos: (1) identificar a microestrutura formada em amostras vítreas após tratamento térmico, e (2) acompanhar a evolução da camada de hidroxicarbonato apatita após os ensaios de bioatividade. As micrografias foram capturadas em um equipamento PHENOM (Model #800-03103-02, FEI Company Eindhoven, The Netherlands) do Laboratório de Materiais Vítreos (LaMaV/UFSCar). E análises de MEV-EDS foram realizadas em um equipamento FEG Philips (XL-30) do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE-DEMa/UFSCar). Antes da análise, a superfície de todas as amostras foram recobertas com uma fina camada de Au-Pd. As imagens foram analisadas como *software* Image J.

#### **4.1.4 Controle microestrutural**

##### **4.1.4.1 Curva Qualitativa de Nucleação de Cristais**

Inicialmente, a curva de nucleação de cristais foi inferida qualitativamente via DSC. Neste procedimento é pretendido identificar a temperatura onde ocorre máxima taxa nucleação de cristais. Este método foi proposto por Ray e Day [65,66], assumindo a razoável suposição que concentração de núcleos é inversamente proporcional à temperatura do pico de cristalização. Este método foi aplicado com sucesso por diversos autores em vidros de diferentes sistemas com o mesmo objetivo [67,68].

Para isto, tratamentos isotérmicos foram aplicados em diferentes amostras vítreas e em temperatura nas cercanias de  $T_g$  ( $T_n$ ), mantendo-se constante o tempo de tratamento térmico. Em seguida, as amostras tratadas termicamente foram novamente aquecidas (sempre a uma mesma taxa de aquecimento), desde a temperatura ambiente até o aparecimento do pico de cristalização ( $T_P$ ), em um equipamento de DSC.

O valores de  $T_P$  obtidos foram utilizados para construir o gráfico de  $1/T_P$  versus  $T_n$ . O gráfico  $1/T_P$  versus  $T_n$  produzirá uma curva com forma semelhante à taxa de nucleação de cristais em função da temperatura, permitindo identificar a temperatura onde a taxa de nucleação atinge seu máximo. O conhecimento desta temperatura é indispensável para a obtenção de vitrocerâmicas com alta fração cristalizada.

##### **4.1.4.2 Desenvolvimento da microestrutura**

Com o objetivo de obter vitrocerâmicas com alta fração cristalizada, tratamentos térmicos duplos foram aplicados. O primeiro tratamento térmico foi aplicado para desenvolver uma alta concentração de núcleos. A temperatura para este primeiro tratamento foi a temperatura onde a taxa de nucleação atinge seu máximo (vide item 4.1.4.1). O segundo tratamento foi realizado com a finalidade de crescer estes núcleos formados no tratamento anterior, até que estes atingissem o tamanho e fração cristalizada desejáveis. Este segundo tratamento normalmente é realizado no início do pico de cristalização,

identificado via DSC. Porém nesta pesquisa, a temperatura do segundo tratamento térmico variou, incluindo temperaturas acima de  $T_x$ . Este procedimento foi realizado a fim de buscar o melhor *design* das vitrocerâmicas que contemplem fração cristalizada relativamente alta, cristais aciculares, menor concentração de trincas e poros sem que a bioatividade seja significativamente alterada.

Após os tratamentos térmicos, as amostras foram desbastadas com lixas de carbetto de silício (granulometria de 320, 400, 500, 600 e 1200 mesh) e polidas com solução aquosa de óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ) (granulometria de 3  $\mu\text{m}$ ). Os cristais foram revelados durante o polimento sem a necessidade do uso de uma solução ácida. Em seguida, foram analisadas em um microscópio óptico Carl Zeiss (Carl Zeiss Micro imaging GmbH 37081, Gottingen, Germany), acoplado a uma câmera AxioCam. Desta forma foi possível a obtenção de micrografias para a avaliação microestrutural. A aquisição das imagens ocorreu através do *software* de processamento de imagem AxioVision.

Todos os tratamentos isotérmicos foram realizados em fornos elétricos tubulares de resistência de fio tipo Kanthal, revestidos por um tubo de alumina e fabricados no próprio laboratório. A temperatura foi monitorada por meio de controladores da marca Incon, modelo CNT120 e com o auxílio de termopares do tipo K (cromel-alumel) devidamente calibrados, usando água e gelo como referência para o zero grau ( $0\text{ }^\circ\text{C}$ ), com estabilidade térmica de  $\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### **4.1.5 Testes de Sinterização**

Parte do vidro obtido na fusão foi quebrado e em seguida pulverizado em um moinho planetário Pulversette - Fritsch, com jarro e bolas de ágata. A ágata é uma espécie mineral constituída por várias formas cristalinas da sílica ( $\text{SiO}_2$ ), desta forma o uso de meios de moagem de ágata minimiza a contaminação do vidro bioativo, uma vez que a sílica está presente na sua composição.

Estudos [69,70] mostraram que variando o tamanho dos meios de moagem e o tempo, é possível obter pós muito finos, com distribuição de tamanho de partículas relativamente larga. Para melhorar o empacotamento e

densificação durante a sinterização foram utilizados diferentes tamanhos de partícula, variando assim os tempos e rotação de moagem, utilizando os seguintes procedimentos:

➤ **Para obtenção do tamanho de partícula entre 25 e 75  $\mu\text{m}$ , seguiu-se as seguintes etapas:**

- 1) Inicialmente pedaços de vidro (~ 200g) foram moídos utilizando almofariz e pistilo de ágata;
- 2) Posteriormente, o pó foi peneirado em peneira de aço de 1 mm de abertura;
- 3) O pó peneirado foi então moído a 550 rpm por 150s, utilizando 3 esferas de ágata com diâmetro de 30 mm;
- 4) O pó foi então peneirado e retido entre as malhas 25 e 75  $\mu\text{m}$  (500 e 200 Mesh) com a adição de álcool isopropílico anidro (P.A., JT Baker).
- 5) Os procedimentos 2, 3 e 4 foram repetidos até a obtenção de quantidade suficiente de pó para a realização dos testes de sinterização.
- 6) O pó retido entre as malhas foi seco em estufa a 75°C.

➤ **Para obtenção do tamanho de partícula intermediário, seguiu-se as seguintes etapas:**

- 1) O pó retido na malha com abertura de 75  $\mu\text{m}$ , resultante do procedimento anterior, foi submetido a moagem a uma velocidade de 550 rpm por 90 minutos. Utilizando-se 100g de álcool isopropílico anidro e 120 esferas de ágata com diâmetro de 10 mm.
- 2) A suspensão obtida foi então seca em estufa a 75°C.

➤ **A moagem para obtenção de pós com tamanho médio de partícula < 3 $\mu\text{m}$ , seguiu as seguintes etapas:**

- 1) Moagem inicial à seco de 100g de material a 500 rpm/30 min, com 3 esferas de 30 mm;
- 2) Moagem a seco a 500 rpm/30 min, com 10 esferas de 20 mm;
- 3) Moagem a úmido (100 ml de álcool isopropílico) a 550 rpm/60 min, com 50 esferas de 10 mm;

4) A etapa 3 foi repetida após o resfriamento do jarro.

Assim sendo, no caso do vidro BL0, foram obtidos três pós com distribuição de tamanho de partículas diferentes.

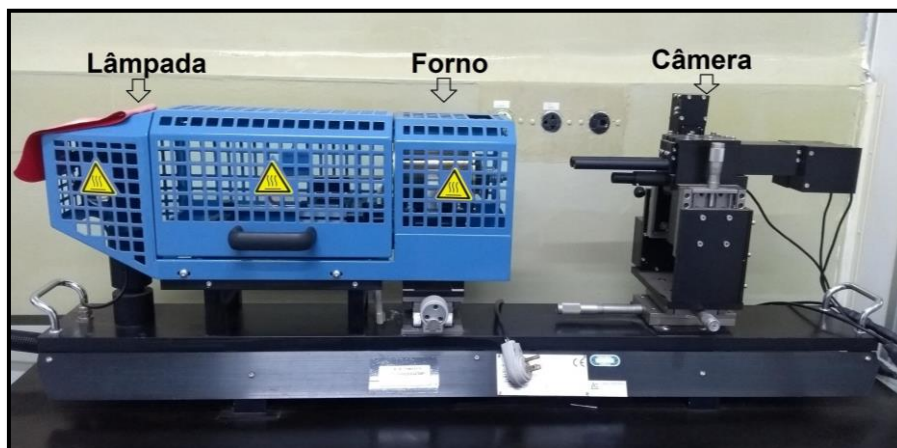
#### 4.1.6 Preparação e sinterização das amostras

O pó em diferentes granulometrias foi prensado uniaxialmente em um molde cilíndrico de aço, a uma pressão de 25 MPa. Foram obtidas amostras cilíndricas de aproximadamente 3 mm de diâmetro e aproximadamente 4 mm de altura. A Figura 4.3 mostra a mesa de prensagem usada composta por uma base e um suporte para pesos, paralelo a base e alinhado por quatro eixos verticais.



**Figura 4.3.** Mesa de prensagem, molde e pesos utilizados.

Os testes de sinterização das pastilhas foram realizados em um microscópio de aquecimento (MISURA HSM ODHT (Expert System Solutions) (Figura 4.4), não-isotermicamente, para temperaturas variando entre 400 e 1200°C. Dessa forma a sinterização foi avaliada em função da taxa de aquecimento.



**Figura 4.4.** Foto do equipamento de Microscopia de aquecimento MISURA HSM ODHT (Expert System Solutions), com um forno tubular acoplado com um sistema óptico de análise imagem para o estudo do processo de sinterização.

As amostras foram aquecidas ao ar em função das taxas de aquecimento (10 - 80°C/min), desde a temperatura ambiente até 1200°C; sendo a temperatura medida através de um termopar de Pt/Rh (6/30) em contato com o suporte de alumina. A partir das percentagens, calculadas pelo software, da redução de altura, largura e área da imagem da sombra, foi possível extrair as temperaturas de início ( $T_{FS}$ ) e de máxima de sinterização ( $T_{MS}$ ), e a razão de redução a razão  $A/A_0$ , que relaciona as áreas finais e iniciais de cada vidro, em função do tamanho de partícula e das taxas de aquecimento.

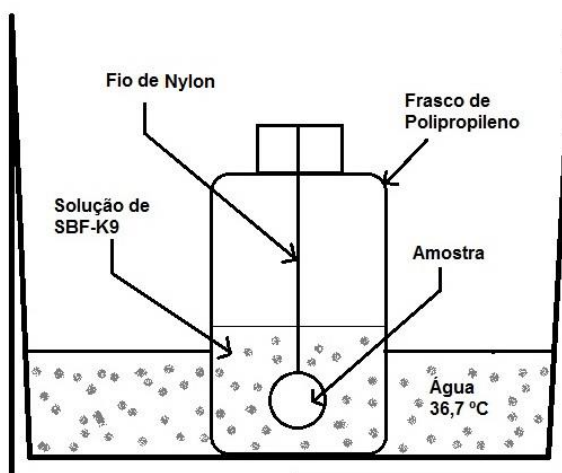
Após os tratamentos térmicos, foram escolhidos os melhores parâmetros e preparadas amostras para análise microestrutural, densidade, propriedades mecânicas e identificação das fases em função do tamanho de partícula e da taxa de aquecimento.

#### 4.1.7 Bioatividade *in vitro*

A bioatividade *in vitro* da nova composição vítrea e das suas respectivas vitrocerâmicas foi avaliada pela imersão das amostras na forma de pastilhas (12 x 2 mm) em fluido corporal simulado (SBF-K9 – do inglês *simulated body fluid*), em um frasco de polietileno, como representado na



Figura 4.5. A razão entre a área superficial das pastilhas e o volume da solução SBF ( $A_s/V$ ) foi padronizada em  $0,1 \text{ cm}^{-1}$ , pois valores acima de  $0,1$  levam a um aumento excessivo da velocidade das reações devido ao aumento do pH da solução durante a reação [71]. O ensaio foi realizado pelo período entre 0 a 72 horas.



**Figura 4.5.** Representação da montagem do ensaio de bioatividade (Adaptado de Peitl [16]).

A solução de SBF foi preparada pela dissolução de reagentes de grau analítico P.A. em água deionizada, adaptando a norma ISO 10993:14 [63] como descrito por Kokubo *et al.* [71]. O pH da solução foi mantido a  $7,25$  a  $36,7 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$  e tamponada com trishidroximetil-aminometano e ácido clorídrico. Esta solução simula as condições dos fluidos corporais, contendo os íons presentes em concentrações muito próximas às encontradas no plasma sanguíneo humano, como indicado na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1.** Concentração de íons (mM) na solução SBF-K9 e no plasma sanguíneo humano [71].

Íon	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Cl}^-$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{HPO}_4^{2-}$	$\text{SO}_4^{2-}$
<b>SBF-K9</b>	142,0	5,0	1,5	2,5	147,8	4,2	1,0	0,5
<b>Plasma Humano</b>	142,0	5,0	1,5	2,5	103,0	27,0	1,0	0,5

A preparação da solução seguiu a metodologia descrita a seguir:

1. Inicialmente toda a vidraria e recipientes para preparo e armazenamento da solução, foram lavados com solução de 1N de HCl, detergente neutro e água deionizada, nesta ordem;
2. Secar estes utensílios em estufa;
3. Colocar 500 ml de água deionizada em béquer de 1L e cobrir com vidro de relógio;
4. Com o auxílio de um agitador magnético a água foi agitada e adicionando-se os reagentes na mesma ordem descrita na Tabela 4.2 (quantidades de reagentes para o preparo de 1L de solução). Atentando-se que um reagente só deverá ser adicionado quando houver completa dissolução do anterior.
5. A temperatura deverá então ser ajustada em banho aquecido, para 36,7 °C.
6. Posteriormente adicionando-se solução de HCl (1N) o ajuste do pH para 7,25 foi feito. Em seguida, ao retirar o eletrodo do pH, adicionando à solução a água deionizada empregada na sua lavagem;
7. Após o resfriamento da solução até a temperatura ambiente, transferir a solução do béquer para um balão volumétrico de 1L. Adicionar ao balão volumétrico a água utilizada na lavagem do béquer.
8. Ajustar o volume total da solução para um litro, adicionando-se água deionizada.
9. Transferir a solução para um frasco de polietileno ou polipropileno e armazená-la em refrigerador entre 5 e 10°C. Se alguma substância precipitar na solução durante o armazenamento, esta deve ser descartada.

**Tabela 4.2.** Reagentes para preparação de 1 litro de solução de SBF [71,72].

Ordem	Reagente	Quantidade (g)
1	NaCl	7,996
2	NaHCO <sub>3</sub>	0,35
3	KCl	0,224
4	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .3H <sub>2</sub> O	0,228
5	MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,305

6	HCl (1 N)	40 mL (aproximadamente 90% da quantidade total de HCl a ser adicionada)
7	CaCl <sub>2</sub>	0,278
8	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,071
9	NH <sub>2</sub> C(CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub>	6,057

As amostras coletadas após cada período de incubação foram suavemente enxaguadas em água destilada por 5 vezes para certificar-se de que não haveria solução residual de SBF nas amostras, posteriormente enxaguadas com acetona, e em seguida foram secas e armazenadas em dessecador.

A formação e o crescimento da camada de hidroxicarbonato apatita na superfície da amostra foi caracterizada por FTIR e microscopia eletrônica de varredura (MEV), já descritas nos subitens anteriores (4.1.3.3 e 4.1.3.5).

#### 4.1.8 Propriedades mecânicas

##### 4.1.8.1 Dureza Vickers

A dureza das vitrocerâmicas foi avaliada pela técnica de microdureza Vickers (H<sub>v</sub>). A metodologia para obtenção dos valores de dureza seguiu a norma ASTM C 1327-03 [73], que fornece o método de teste padrão para a obtenção da dureza Vickers de cerâmicas avançadas.

A partir dos cilindros vítreos, amostras com as faces paralelas de aproximadamente 14 mm de diâmetro e 6,5 mm de espessura foram cortadas. Em seguida, um tratamento térmico por tempo e temperaturas definidos de acordo com o item 4.1.4.2 foi aplicado. Posteriormente, as superfícies foram lixadas usando lixas de carbetto de silício e polidas com suspensão de diamante de 1 µm com auxílio de uma politriz.

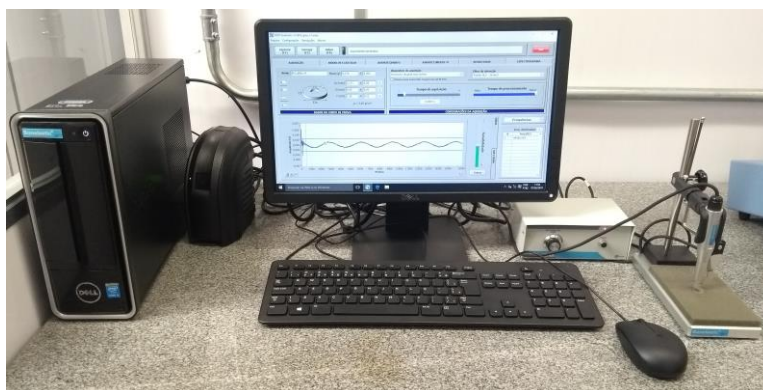
Os experimentos foram conduzidos em um verificador de microdureza Vickers (Equilam®) com um indentador de diamante, aplicando diferentes cargas de indentação (entre 0,98 a 49 N) com tempo de carregamento de 15 segundos, inicialmente. Nesta técnica, a determinação da dureza está baseada



#### 4.1.8.2 Módulo de elasticidade

O módulo de elasticidade dos vidros e vitrocerâmicas, foi medido através da técnica de Excitação por Impulso, utilizando o equipamento Sonelastic® desenvolvido e fabricado pela empresa ATCP Engenharia Física, seguindo a norma ASTM E1876 [75]. Esta técnica é um método econômico, rápido, sensível, não destrutivo e com uma interpretação física mais fácil em comparação com os testes de tração tradicionais.

A Figura 4.7 mostra o suporte para amostras pequenas através de um apoio de espuma modelo SB-AP, com Captador modelo CA-DP, utilizando excitador manual leve.



**Figura 4.7.** Foto do equipamento Sonelastic® e da saída de dados.

Nesta técnica, após a amostra receber um leve impulso mecânico o módulo elástico é caracterizado a partir da resposta acústica emitida por ela. Na extremidade oposta ao impulso, a resposta acústica é captada por um transdutor, transformada em sinal elétrico e posteriormente enviada a um computador.

A Eq. 4.2 ilustra a correlação utilizada para o cálculo do módulo de elasticidade a partir da frequência de ressonância no modo flexional. Esta equação estabelece uma correspondência entre o módulo de elasticidade, a massa, as dimensões e a frequência de vibração flexional para a amostra no formato circular.

$$E = 1,6067 \left( \frac{L^3}{D^4} \right) (m f_f^2) T' \quad (4.2)$$

em que  $D$  é o diâmetro da amostra,  $L$  é a altura,  $f_f$  é a frequência de ressonância fundamental flexional e  $T'$  é um fator de correção para o modo fundamental flexional dado por:

$$T' = 1 + 4,939(1 + 0,0752\mu + 0,8109\mu^2) \left(\frac{D}{L}\right)^2 - 0,4883 \left(\frac{D}{L}\right)^4 - \left[ \frac{4,691 (1 + 0,2023\mu + 2,17\mu^2) \left(\frac{D^4}{L}\right)}{1 + 4,754 (1 + 0,1408\mu + 1,536\mu^2) \left(\frac{D^2}{L}\right)} \right] \quad (4.3)$$

em que  $\mu$  é a razão de Poisson. Se  $D/L \geq 20$ , o fator de correção  $T'$  pode ser simplificado para:

$$T_1 = \left[ 1 + 4,939 \left(\frac{D}{L}\right)^2 \right] \quad (4.2)$$

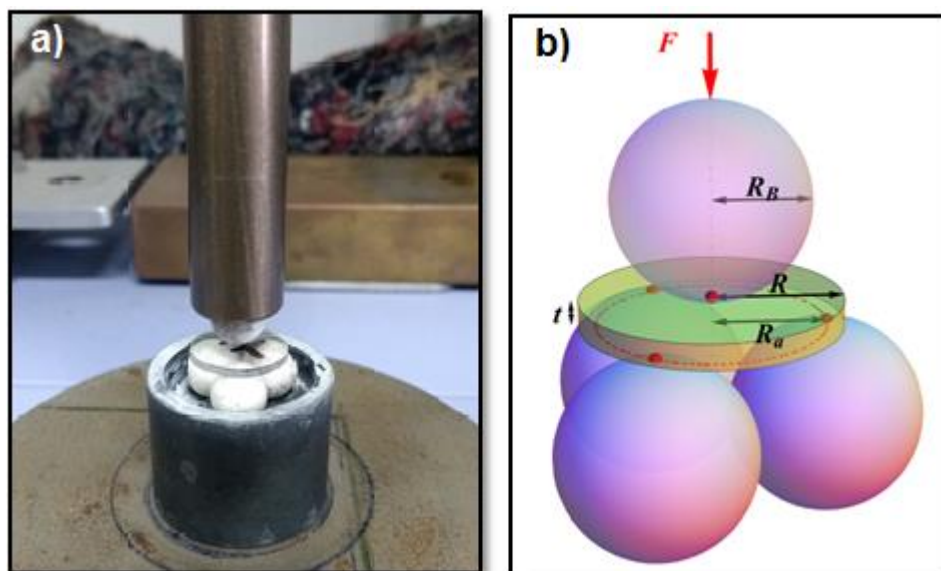
#### 4.1.8.3 Resistência à flexão

Considerando ainda as propriedades da Tabela 2.2, os testes de flexão são os mais utilizados para medir a resistência dos materiais cerâmicos, pois os seus dispositivos de ensaios são mais simples e menos dispendiosos se comparados com os testes de tração e compressão. Além disso são testes que permitem uma simples geometria das amostras, preparação de baixo custo e a facilidade na adaptação em medidas realizadas em altas temperaturas [76].

Os ensaios para obtenção da resistência a flexão são normalmente realizados com carga uniaxial, porém na prática, a maioria dos materiais cerâmicos são submetidos a carga biaxial. Além disso, as condições de estresse da carga biaxial são muito mais severas do que as condições uniaxiais. Assim, a utilização de ensaios biaxiais pode nos levar a resultados mais confiáveis para o *design* do material. A flexão biaxial é livre dos efeitos de borda da amostra que afetam substancialmente as medidas de resistência em testes de flexão de três ou quatro pontos. Na tensão biaxial, um maior número de falhas são submetidas a tensão de tração do que na uniaxial, sendo que esta última poderia fornecer uma caracterização parcial da capacidade de

carga do material. Outro ponto positivo da biaxial é a geometria da amostra, que permite maior facilidade de preparação e reduz o seu custo [76,77].

Vários tipos de testes têm sido empregados para avaliar a resistência à flexão biaxial utilizando amostras na forma de placas finas e planas, que são suportadas por um anel ou três esferas, e um pistão ou esfera no centro superior da amostra, são eles: esfera-sobre-anel (*ball-on-ring*), pistão-sobre-três-esferas (*piston-on-3-balls*) ou esfera-sobre-três-esferas (*ball-on-three-balls*– B3B) e anel-sob-anel (*ring-on-ring*) [76,77]. Dentre esses testes, o de esfera-sobre-3-esferas se caracteriza por ser o mais frequente, sendo portanto adotado neste trabalho, uma representação esquemática do mesmo é mostrada Figura 4.8.



**Figura 4.8.** a) Aparato utilizado para o teste de flexão biaxial esfera-sobre-três-esferas (B3B), com esferas de alumina de raio de 4 mm. b) Representação esquemática do teste B3B. Neste caso, a amostra tem formato de disco, com raio  $R$  e espessura  $t$ . O raio de carga  $R_a$  é definido como a distância entre o centro da amostra e os pontos de contato com as esferas de suporte.  $R_a$  é determinado pelo raio das esferas  $R_B$ . A força  $F$  é aplicada através da esfera central, paralela ao eixo da amostra (Adaptado de Stroblet *al.* [78]).

Como mostrado na Figura 4.8 as amostras são posicionadas sobre três esferas de alumina de 8 mm de diâmetro dispostas a  $120^\circ$  uma da outra se

tangenciando, e a carga é aplicada no centro da amostra por uma quarta esfera de mesmo tamanho [76].

Os ensaios de flexão foram conduzidos ao ar (umidade 40%) e em temperatura ambiente (27°C), utilizando uma máquina de ensaios universal da marca Shimadzu, modelo AGS-X 5 kN, controlada por um computador usando um software Trapezium Lite X, em parceria com o Laboratório de Propriedades Mecânicas e de Superfícies da UEPG.

a) Resistência à flexão biaxial ( $\sigma_{fb}$ ) (esfera-sobre-3-esferas).

As amostras foram confeccionadas com dimensões seguindo a norma ISO 6872 [64], ou seja, na forma de discos com 12 mm de diâmetro e 1,2 mm de espessura. Foi adotada a taxa de carregamento de  $1,0 \pm 0,5$  mm/min e foram utilizadas 10 amostras de cada espécime para desenvolver os cálculos dos respectivos desvios-padrão.

A resistência à flexão ( $S_{fb}$ ) é dada por:

$$S_{fb} = f \frac{F}{t^2} \quad (4.8)$$

Onde, F é a força aplicada e t é a espessura da amostra com formato de disco. O fator adimensional  $f$  depende da razão entre t e o raio R da amostra (t/R), da razão dentre o raio da esfera ( $R_B$ ) e o raio da amostra R ( $R_B/R$ ), e do coeficiente de Poisson,  $\nu$ . Em que os parâmetros para  $c_0$  a  $c_6$  dependem de  $\nu$ .

$$f\left(\frac{t}{R}, \frac{R_B}{R}, \nu\right) = c_0 + \frac{\left(c_1 + c_2 \frac{t}{R} + c_3 \left(\frac{t}{R}\right)^2 + c_4 \left(\frac{t}{R}\right)^3\right)}{1 + c_5 \frac{t}{R}} \left(1 + c_6 \frac{R_B}{R}\right) \quad (4.9)$$

#### 4.1.8.4 Análise estatística

A análise comparativa entre os valores médios da resistência à flexão, de cada tratamento térmico escolhido e do vidro de origem foi realizada por meio da análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey com nível de significância de 0,05.



#### 4.1.9 Outras propriedades

##### 4.1.9.1 Densidade

A densidade é uma característica importante, pois fornece informações na avaliação das alterações do arranjo atômico do estado vítreo, desordenado, para o estado cristalino [16]. As densidades do vidro e vitrocerâmicas foram medidas baseadas no princípio de Arquimedes com o auxílio de balança analítica digital, AND A&D Instruments LTD, precisão 0,0001 g, com imersão em água. As densidades foram calculadas através da Equação (4.17) [79]:

$$\rho = \frac{m_s}{m_{st} - m_m} \rho_{\text{água}} \quad (4.16)$$

em que  $\rho$  é a densidade da amostra,  $m_s$  é a massa da amostra seca,  $m_{st}$  é a massa da amostra saturada,  $m_m$  é a massa da amostra imersa em água e  $\rho_{\text{água}}$  é a densidade da água. Observando-se que para amostras vítreas  $m_s = m_{st}$ .



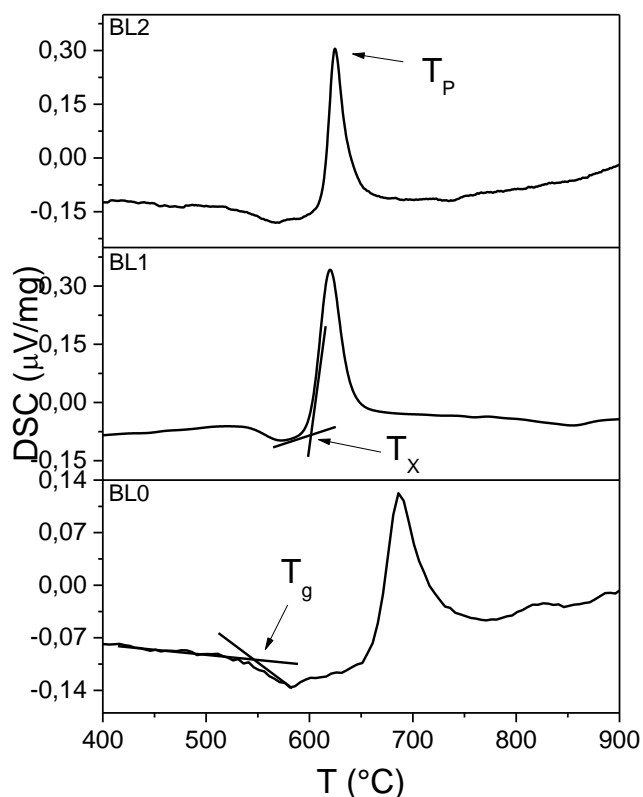
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram preparadas 4 composições vítreas identificadas como BL0, BL1, BL2 e BL3, diminuindo a porcentagem do formador. Dos materiais obtidos com exceção do vidro BL3, todos formaram vidro. O vidro BL2 mostrou uma aparente separação de fases. A composição BL1 formou vidro, mas apenas por meio do método conhecido por *splat cooling*, no qual o líquido é vertido e prensado entre duas placas de aço inox. Dessa forma somente o vidro BL0 mostrou-se transparente de forma que foi possível preparar amostras cilíndricas e na forma de placas, através de moldes (Figura 5.1).



**Figura 5.1.** Novas composições preparadas a partir do sistema  $K_2O$ - $CaO$ - $SiO_2$ - $P_2O_5$ . a) BL0 b) BL1 c) BL2 e d) BL3.

Para fins de planejamento dos experimentos de cristalização, a Figura 5.2 mostra as curvas típicas de DSC obtidas para os vidros BL0, BL1 e BL2 quando aquecidos desde a temperatura ambiente até o aparecimento completo dos picos de cristalização a 10 °C/min. As temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), de início de cristalização ( $T_x$ ), de pico de cristalização ( $T_p$ ) e a *líquidus* ( $T_L$ ), são apresentadas na Tabela 5.1.



**Figura 5.2.** Curvas de DSC dos vidros BL0, BL1 e BL2 em função da temperatura, na taxa de aquecimento de 10 °C/min, a fim de caracterizar  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_P$ .

**Tabela 5.1.** Valores de  $T_g$ ,  $T_x$  e  $T_P$  obtidos via DSC (10 °C/min) para os vidros BL0, BL1 e BL2.

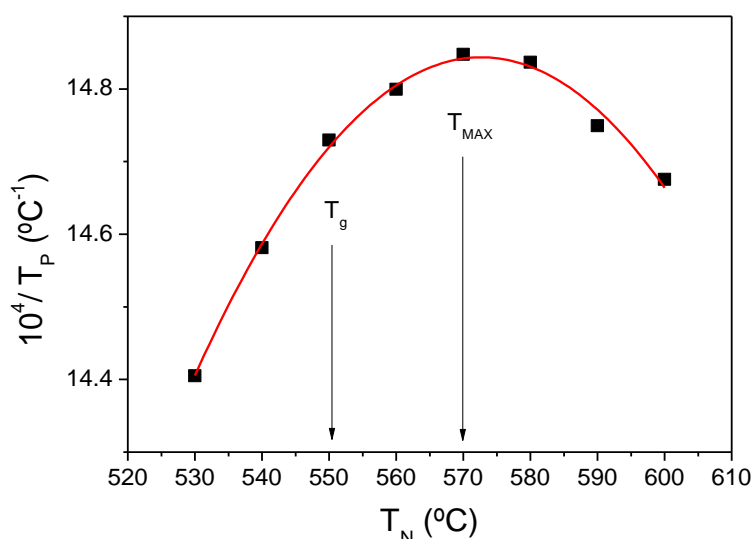
Vidros	$T_{g'}$ °C (± 3)	$T_{x'}$ °C (± 3)	$T_{P1'}$ °C (± 2)	$T_{P2'}$ °C (± 2)	$T_{L'}$ °C (± 2)
<b>BL0</b>	550	665	685	825	1045
<b>BL1</b>	545	610	620		1190
<b>BL2</b>	525	615	625		1170

Foram realizados os DSC das três amostras citadas, das quais foi possível a obtenção de vidro, porém como apenas para o vidro BL0 foi possível preparar amostras com a forma desejada (para os testes mecânicos e de bioatividade), trabalhamos apenas com esta composição.

Como mostrado na Figura 5.2, as curvas de DSC para o vidro BL0 exibiram dois picos exotérmicos, o primeiro é largo e ocorre na temperatura de 685 °C. Também foi observado um segundo pico de cristalização a 825 °C, isto pode ser um indício que a cristalização se dá através da presença de distintas transformações de fase ou diferentes mecanismos de cristalização.

### 5.1 Temperatura de Máxima Taxa de Nucleação

Experimentos de DSC foram conduzidos para avaliar, de forma qualitativa, a curva de nucleação para o vidro BL0. Seguindo o método Ray & Day [80] as amostras em *bulk* foram tratadas durante 6 horas a diferentes temperaturas de nucleação ( $T_N$ ) na faixa de temperatura próxima a  $T_g$  (530 °C - 600 °C). Posteriormente, as amostras foram aquecidas num forno DSC a 10 °C/min e a temperatura de pico de cristalização correspondente ( $T_P$ ) foi registrada. Neste caso, é assumido que a concentração de núcleos segue a mesma tendência que o inverso da temperatura do pico de cristalização. Assim a Figura 5.3 mostra o inverso da temperatura do pico de cristalização em função da temperatura de nucleação do vidro BL0.



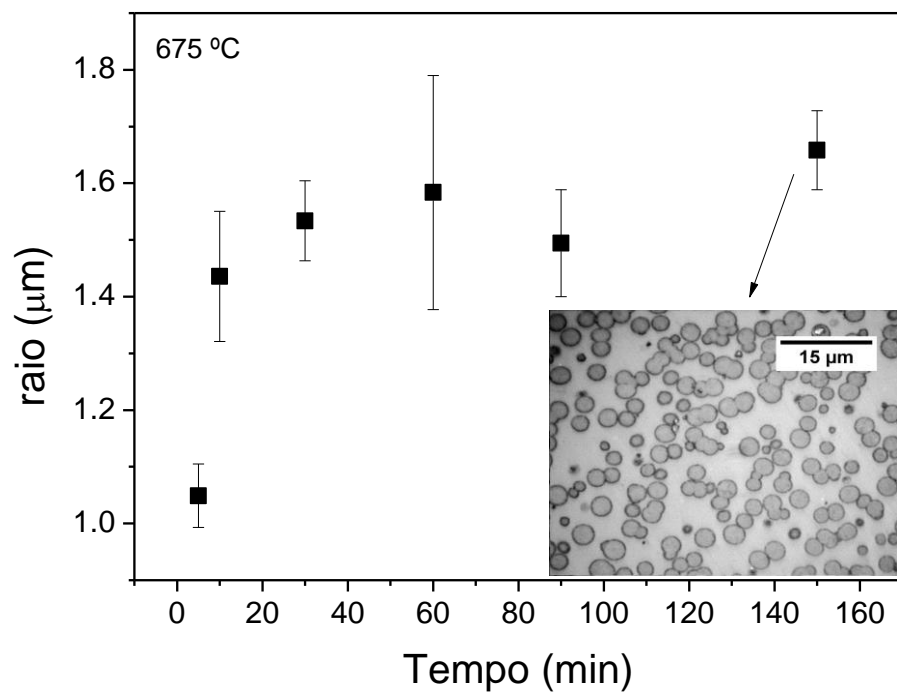
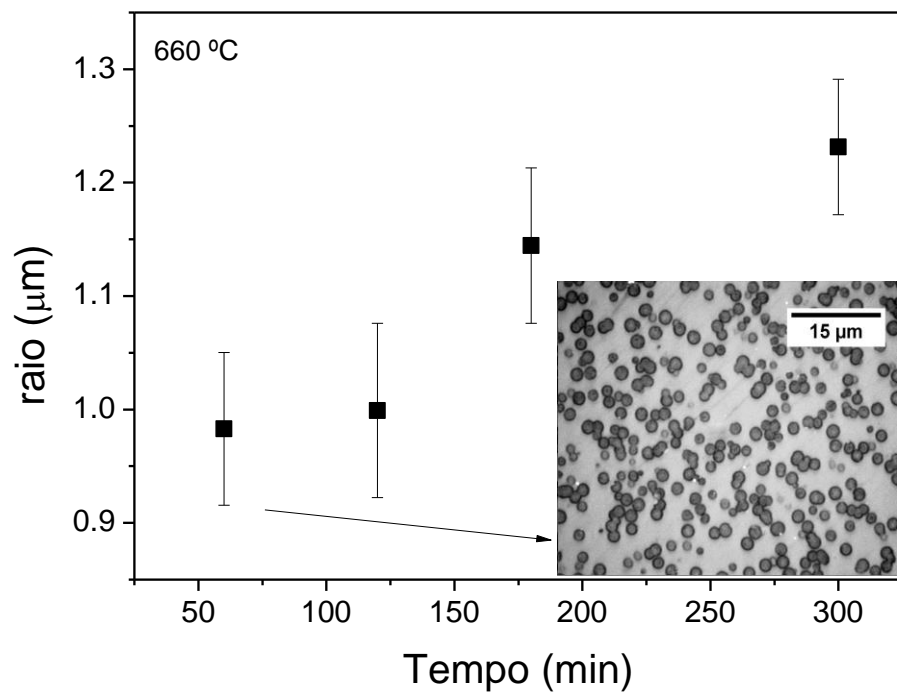
**Figura 5.3.** Inverso da temperatura do pico de cristalização em função da temperatura de nucleação do vidro BL0. A linha serve como um guia visual.

A partir da análise desta figura, é possível notar a temperatura em que ocorre a máxima taxa de nucleação de cristais no vidro BL0, isto é, 570 ° C. A informação sobre a taxa máxima de nucleação de cristais é de grande importância para as propriedades mecânicas da vitrocerâmica, uma vez que o número de cristais influencia diretamente sua fração cristalizada. Além da vantagem do método proposto requerer uma quantidade menor do vidro estudado do que o método convencional, não há nenhuma preparação especial para a amostra demandando assim um menor tempo para as medições e análise [80].

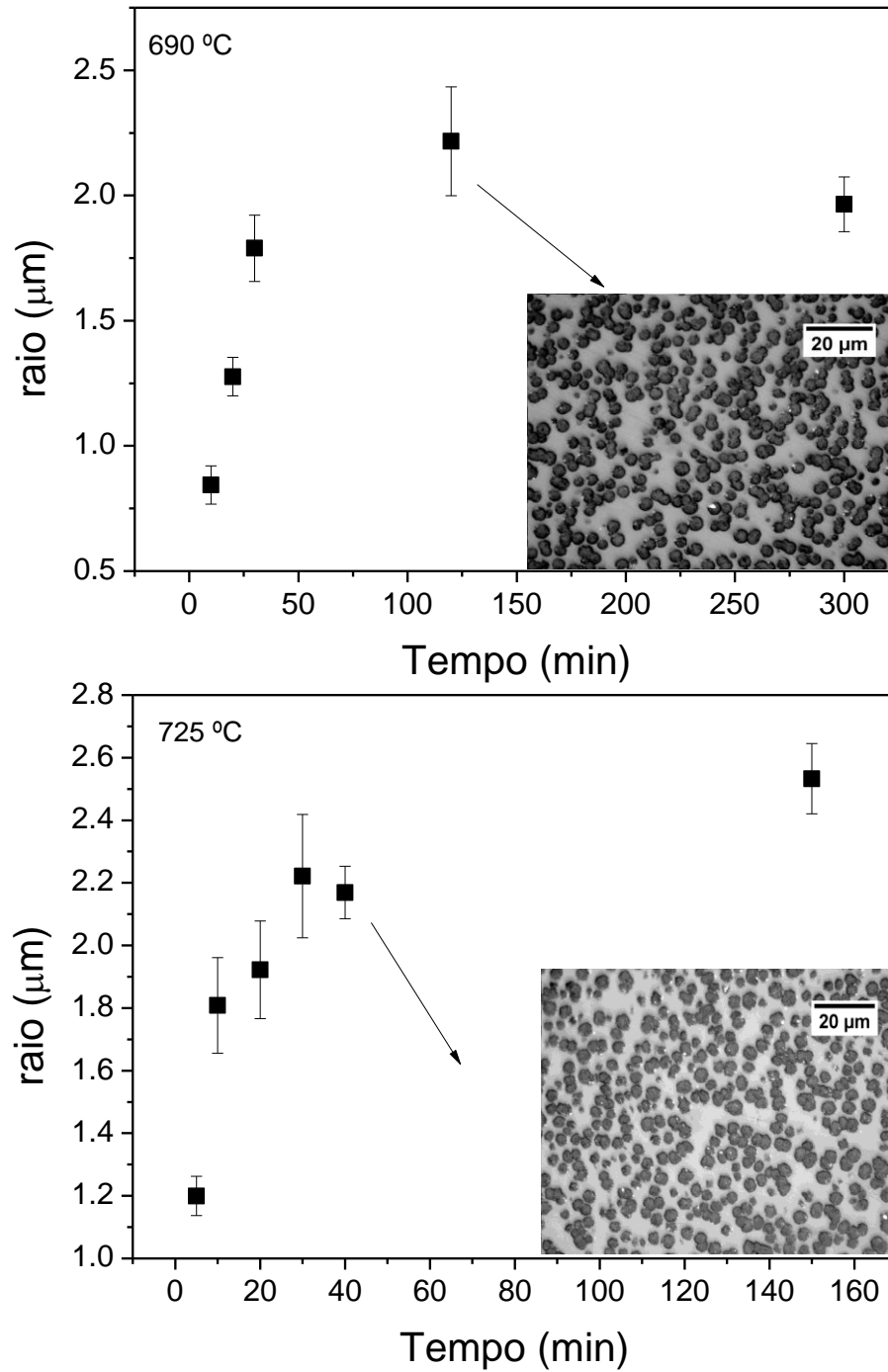
## 5.2 Crescimento de Cristais

Inicialmente, amostras regulares do vidro BL0 foram submetidas a tratamentos térmicos simples na faixa de temperatura compreendida entre 660 e 900 °C, baseado na curva de DSC. Estes tratamentos térmicos foram realizados com a finalidade de identificar a morfologia da fase cristalina identificada nas diferentes temperaturas por meio de tratamentos isotérmicos.

As Figura 5.4 a Figura 5.7 mostram a dependência do tamanho dos cristais esferulíticos e aciculares em função do tempo obtida para o vidro BL0 nas temperaturas de 660 a 900 °C.

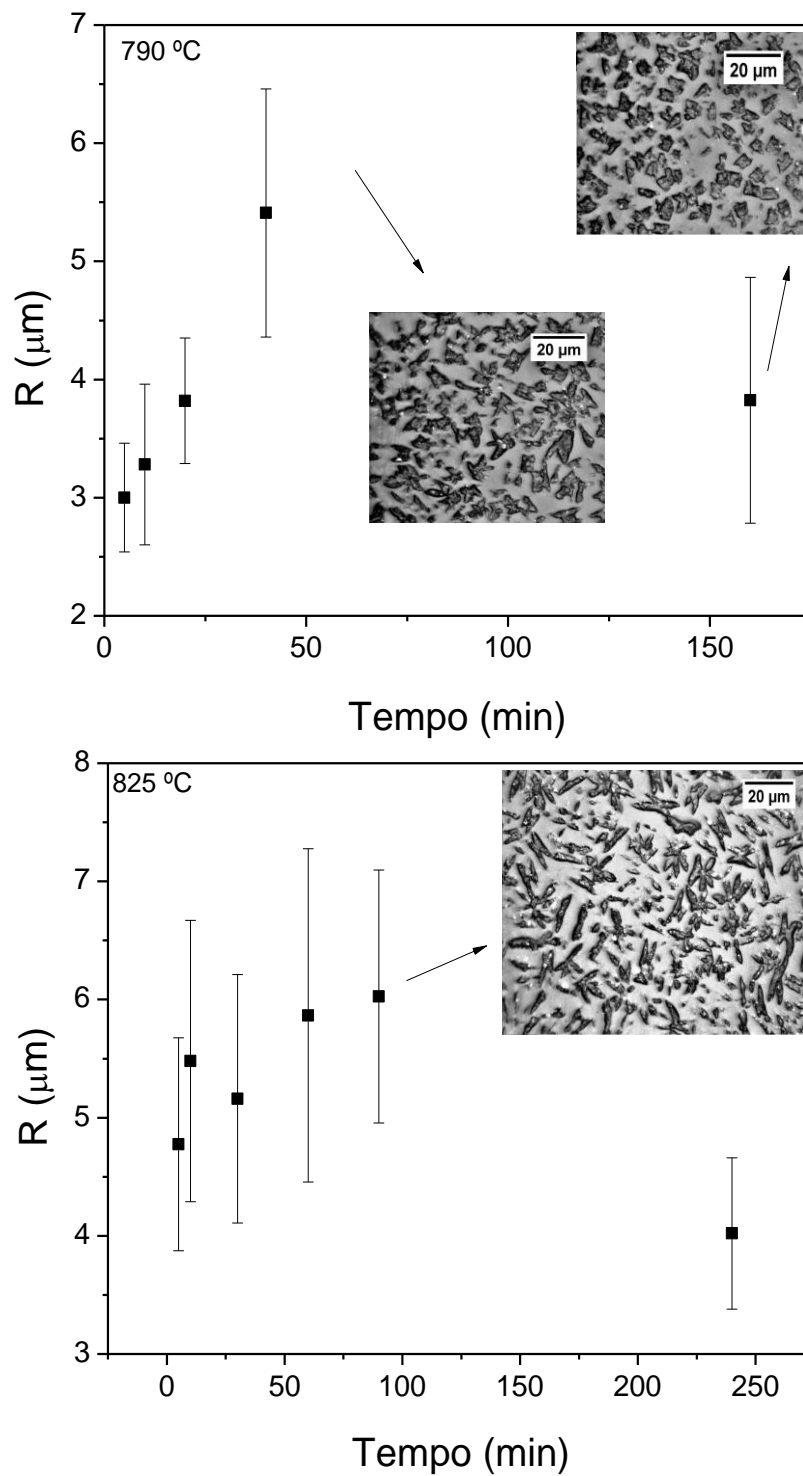


**Figura 5.4.** Dependência do raio dos cristais esfereulíticos em função do tempo obtida para o vidro BL0 nas temperaturas de 660 e 675°C

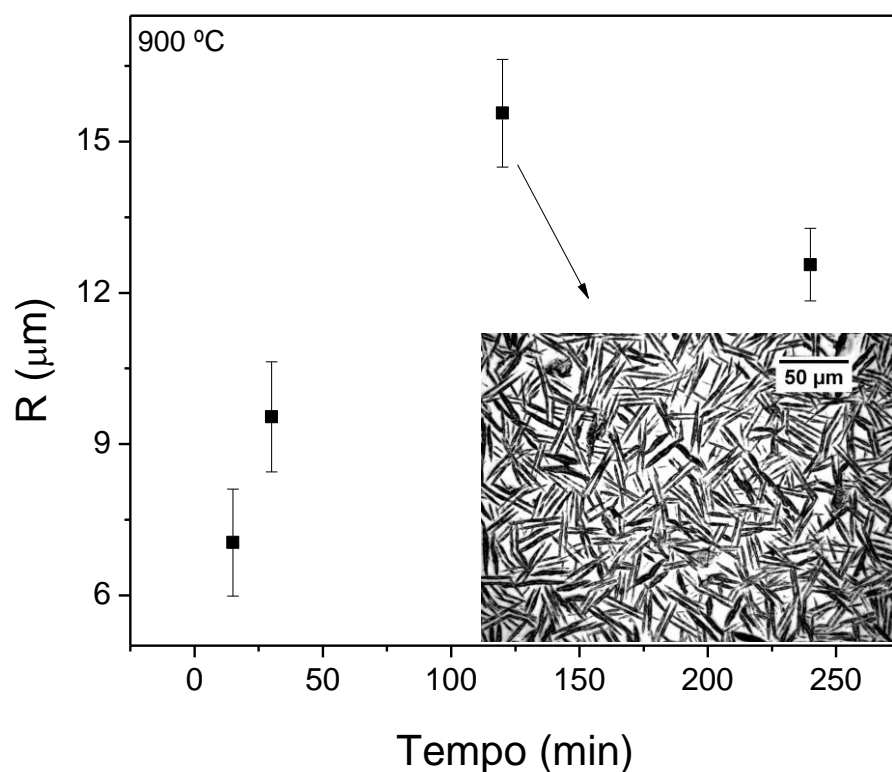


**Figura 5.5.** Dependência do raio dos cristais esferulíticos em função do tempo obtida para o vidro BL0 nas temperaturas de 690 e 725 °C.





**Figura 5.6.** Dependência da metade do eixo maior ( $R$ ) dos cristais aciculares em função do tempo obtida para o vidro BL0 nas temperaturas de 790 e 825 °C.



**Figura 5.7.** Dependência da metade do eixo maior ( $R$ ) dos cristais aciculares em função do tempo obtida para o vidro BL0 na temperatura de  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Como pode ser visto, a cristalização volumétrica foi predominante no vidro BL0. Esse fator é característico de vidros com pequenas adições de  $\text{P}_2\text{O}_5$  [81]. Dessa forma, o  $\text{P}_2\text{O}_5$  pode agir como um agente de nucleação em certos sistemas, precipitando durante o tratamento térmico e iniciando a nucleação heterogênea de uma fase importante, como mostrado por algumas pesquisas no caso específico adicionando  $\text{P}_2\text{O}_5$  ao  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$  [82,83]; Por outro lado, o fenômeno de separação de fase líquida também tem sido observado para vidros de dissilicato de lítio contendo fósforo [82].

No processo de cristalização o crescimento dos cristais pode ocorrer por dois mecanismos: crescimento controlado por interface e o controlado por difusão [84].

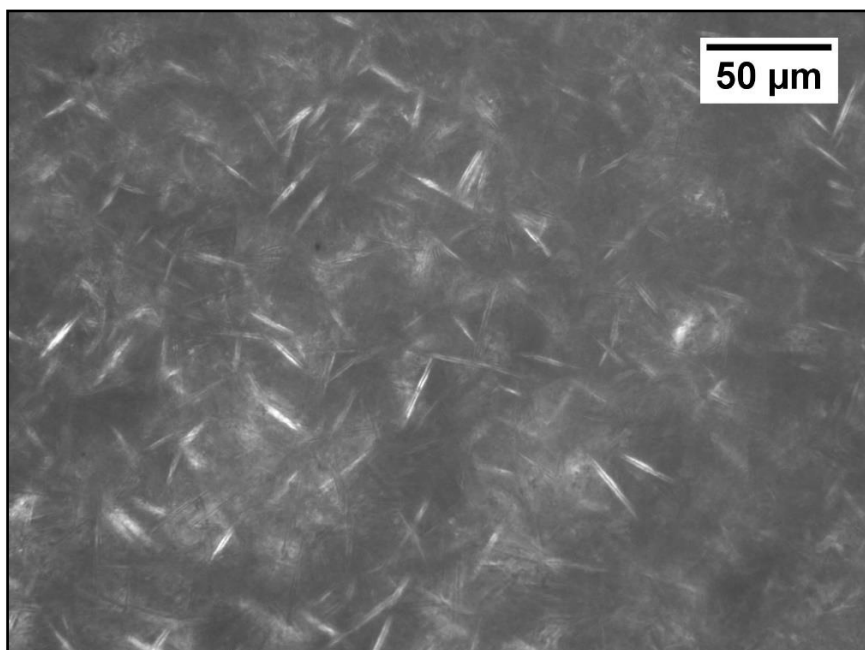
O caso de crescimento controlado por interface ocorre em vidros estequiométricos, na qual há quebra e formação de ligações na interface entre

o líquido e o cristal e não há difusão de longo alcance; neste caso, a composição química do cristal e do vidro residual é considerada a mesma, e o tamanho dos cristais aumenta linearmente com o tempo.

De outro modo, o controlado por difusão é favorecido em vidros não-estequiométricos e geralmente as dimensões dos cristais em função do tempo formam uma curva parabólica. Esta variação de tempo é associada ao fato de que os átomos são transportados por distâncias cada vez maiores à medida que o crescimento avança [84–87].

Baseado nisso, pode-se constatar que de acordo com a taxa de crescimento de cristais observadas nas Figura 5.4 - Figura 5.7, para o vidro BL0, o crescimento é controlado por difusão.

As amostras tratadas termicamente no vidro BL0 apresentaram morfologia esférica até a temperatura de 725 °C (Figura 5.5), e nas temperaturas acima de 790 °C (Figura 5.6) foram observados cristais com morfologia acicular. Na Figura 5.8 podemos perceber a partir de imagem de microscopia óptica obtida por meio de luz transmitida que na temperatura de 900 °C os cristais apresentaram forma de agulhas.

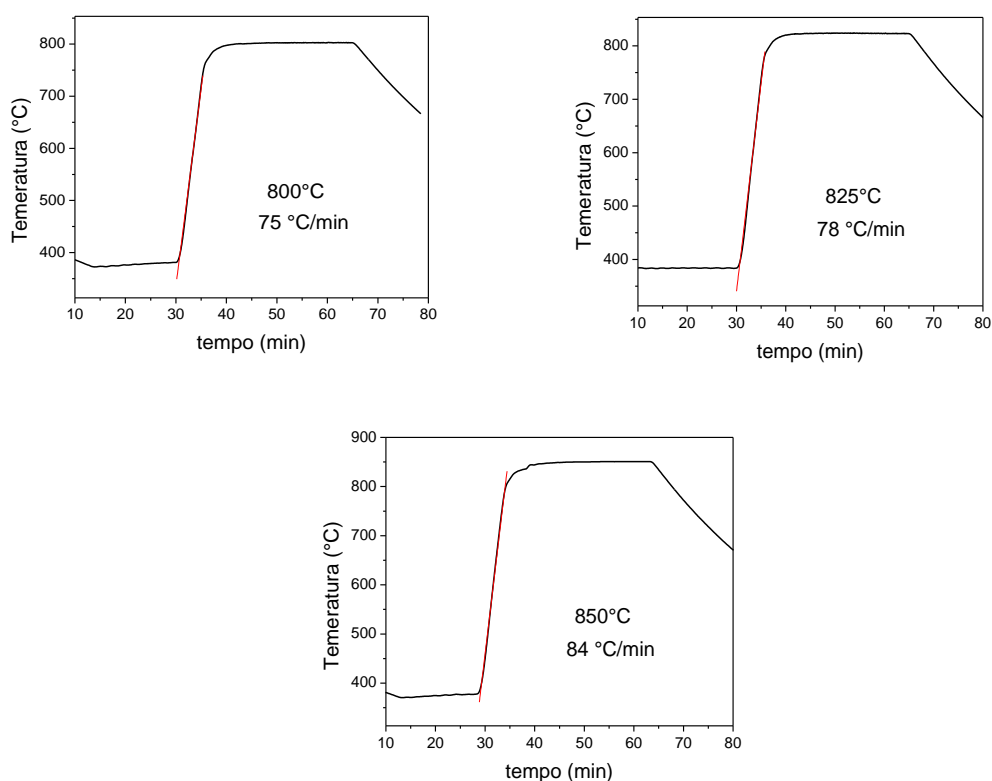


**Figura 5.8.** Micrografia óptica obtida por luz transmitida do vidro BL0 tratado a 900 °C por 2h (espessura da amostra: 160 μm).

### 5.3 Tratamentos térmicos: Rota 1 e Rota 2

Baseado nos tratamentos térmicos na faixa de temperatura compreendida entre 660 e 900 °C, escolheu-se temperaturas de tratamento onde ocorreu a formação das agulhas. As temperaturas escolhidas foram de 800, 825, 850, 875 e 900 °C. Foram preparadas amostras em *bulk na forma de discos de 14 x 6,5 mm* de espessura. Amostras muito maiores do que aquelas para o estudo da taxa de crescimento de cristais e identificação das morfologias na faixa de temperatura identificada pelo DSC, que no caso apresentaram formato regular de 3,0 x 3,0 x 2,5 mm.

As amostras foram, tratadas por duas rotas de tratamento térmico, as primeiras isotermicamente usando-se de uma “rampa” de aquecimento (Rota 1) até atingir a temperatura desejada, como mostra a Figura 5.9. E as segundas isotermicamente sem rampa de aquecimento (Rota 2), sendo inseridas no forno à temperatura já estabelecida e devidamente conferida.

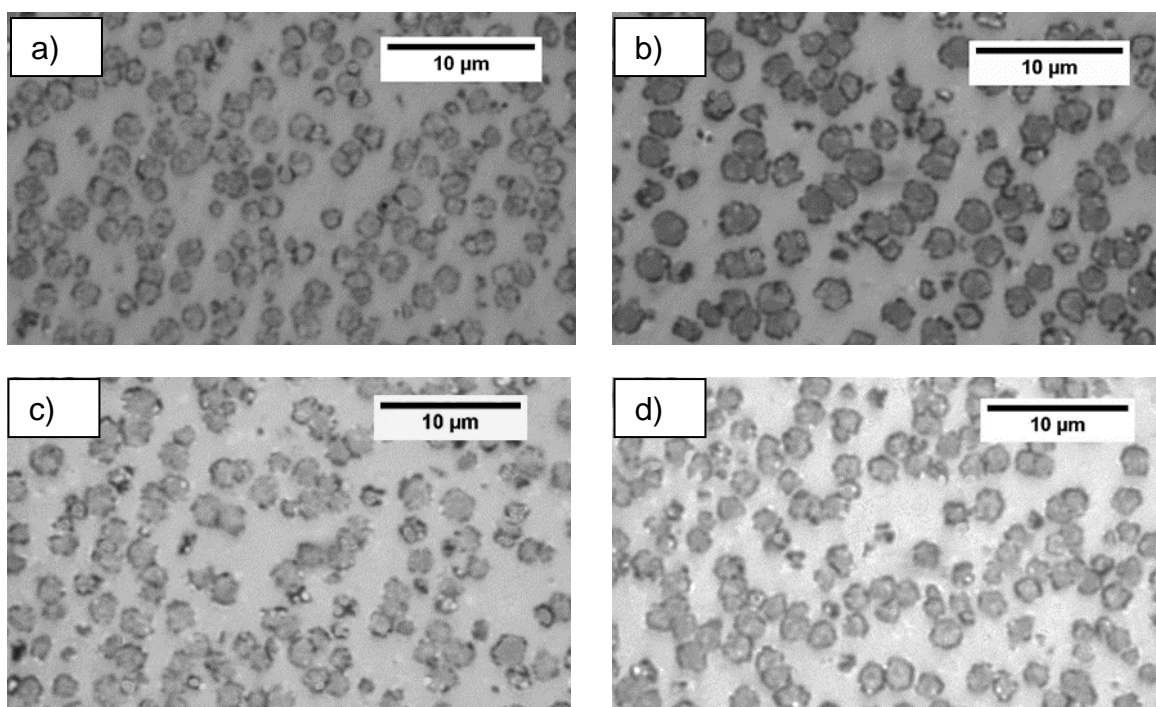


**Figura 5.9.** Rampa de aquecimento para tratamentos térmicos nas temperaturas de a) 800, b) 825 e c) 850 °C.

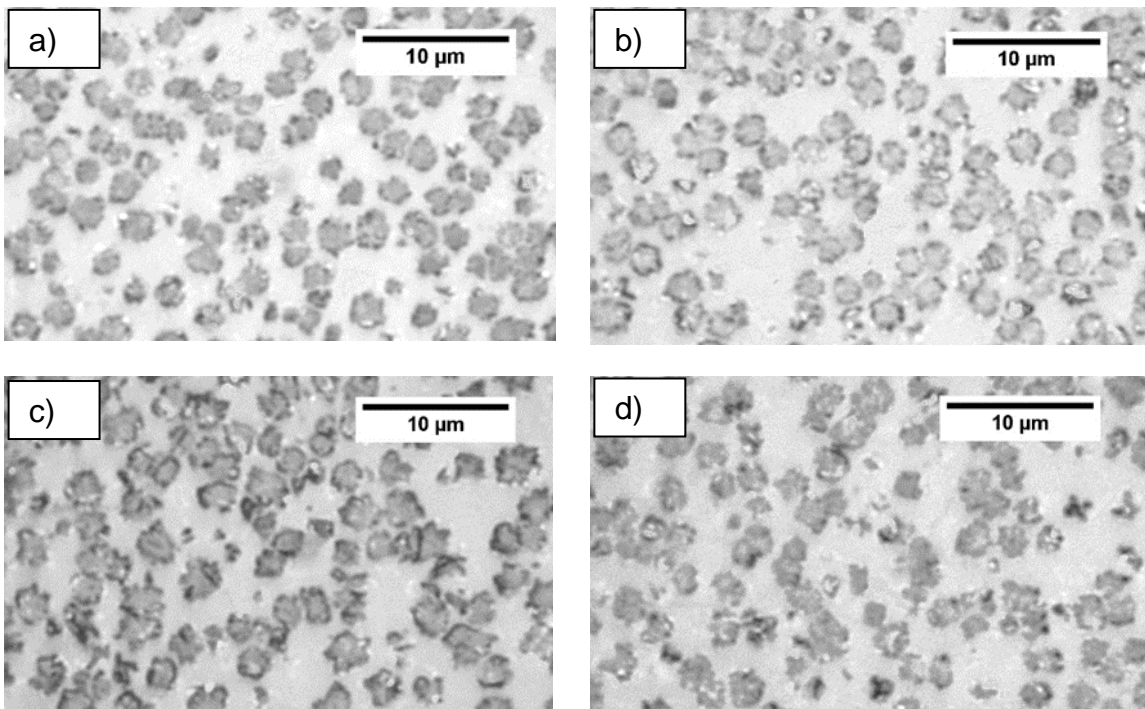
A Figura 5.9 mostra a primeira rota de tratamento térmico adotada para obter vitrocerâmicas. Neste caso as amostras foram aquecidas desde a temperatura ambiente até 380 °C e mantida por 30 minutos para estabilizar a temperatura do forno e aquecido a uma taxa de aproximadamente 80°C/min até as temperaturas de 800, 825, 850, 875 e 900 °C.

A segunda rota de tratamento térmico das amostras em *bulk*, foi realizado isotermicamente nas mesmas temperaturas da rota anterior (800, 825, 850, 875 e 900 °C) inserindo as amostras no forno pré-aquecido, sem a rampa de aquecimento (Rota 2).

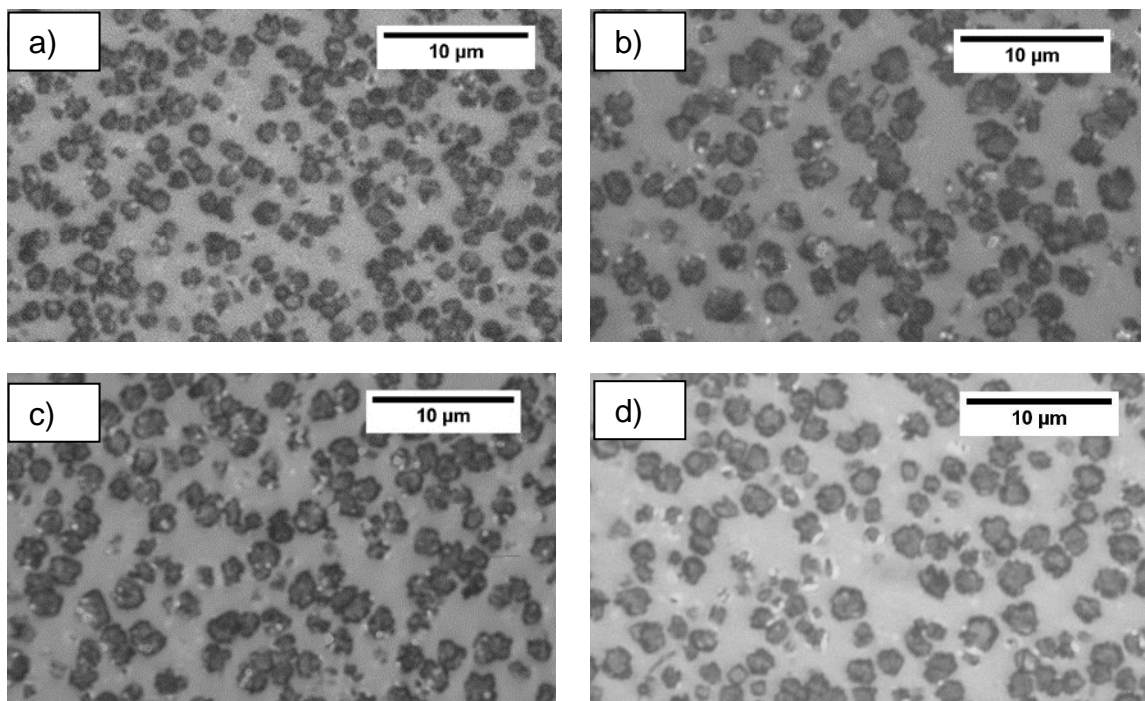
As micrografias ópticas apresentadas das Figura 5.10 a Figura 5.14 ilustram microestruturas típicas para a determinação das densidades, dureza, taxa de crescimento de cristais e fração volumétrica, obtidas para as amostras tratadas termicamente a 800, 825, 850, 875 e 900 °C pela Rota 1.



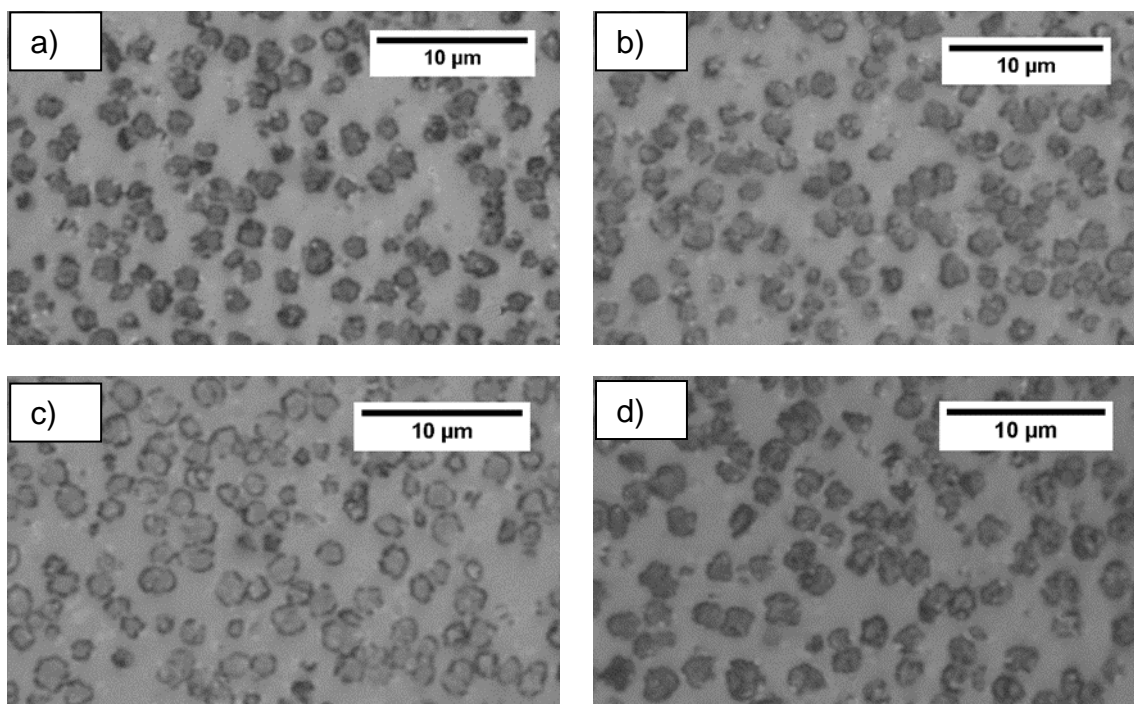
**Figura 5.10.** Micrografias obtidas por Microscopia Óptica para o vidro BL0 cristalizado pela Rota 1 e tratamento isotérmico a 800 °C: a) 15, b) 30, c) 60 e d) 90 min, respectivamente.



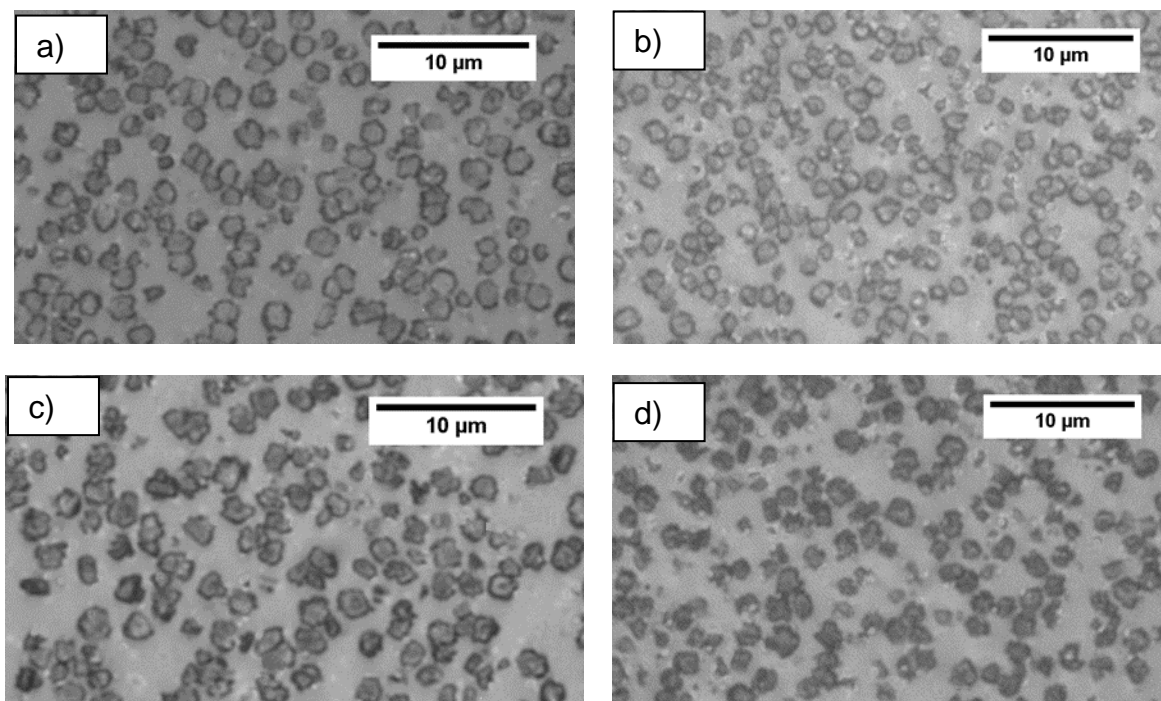
**Figura 5.11.** Micrografias obtidas por Microscopia Óptica para o vidro BL0 cristalizado pela Rota 1 e tratamento isotérmico a 825 °C: a) 15, b) 30, c) 60 e d) 90 min, respectivamente.



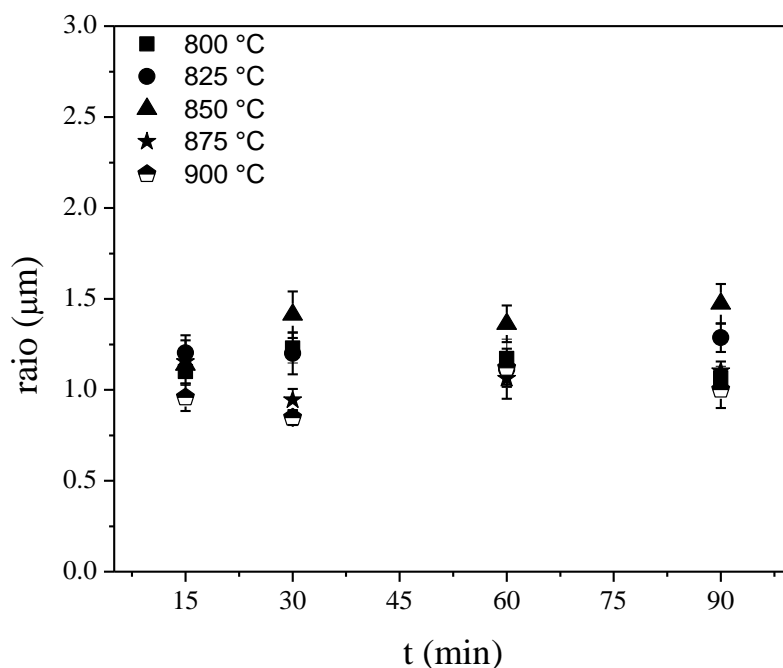
**Figura 5.12.** Micrografias obtidas por Microscopia Óptica para o vidro BL0 cristalizado pela Rota 1 e tratamento isotérmico a 850 °C: a) 15, b) 30, c) 60 e d) 90 min, respectivamente.



**Figura 5.13.** Micrografias obtidas por Microscopia Óptica para o vidro BL0 cristalizado pela Rota 1 e tratamento isotérmico a 875 °C: a) 15, b) 30, c) 60 e d) 90 min, respectivamente.



**Figura 5.14.** Micrografias obtidas por Microscopia Óptica para o vidro BL0 cristalizado pela Rota 1 e tratamento isotérmico a 900 °C: a) 15, b) 30, c) 60 e d) 90 min, respectivamente.

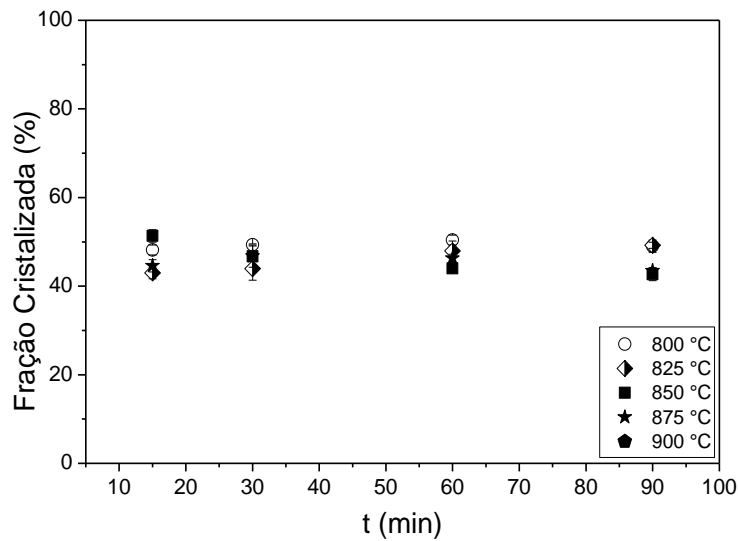


**Figura 5.15.** Dependência do raio dos cristais do Vidro BL0 em bulk para a rota com rampa de aquecimento em função do tempo, nas temperaturas de 800 °C; 825 °C; 850 °C; 875 e 900 °C, respectivamente.

A Figura 5.15 (acima) apresenta a evolução do raio dos cristais em função do tempo de crescimento nas diversas temperaturas de tratamento para as condições em que as amostras foram tratadas pela Rota 1. Não foram obtidas as taxas de crescimento de cristais para essas condições tendo em vistas que, a taxa é obtida a partir da inclinação dessas retas, e neste caso esta inclinação não foi observada, pois o tamanho dos cristais permaneceu o mesmo, dentro do erro, isso indica que há também o crescimento dos cristais durante a rampa de aquecimento não-isotérmico.

A Figura 5.16 apresenta os resultados da fração cristalizada para as amostras tratadas com a Rota 1, pode-se observar que a fração não mudou, variando os tempos e temperaturas de tratamento.

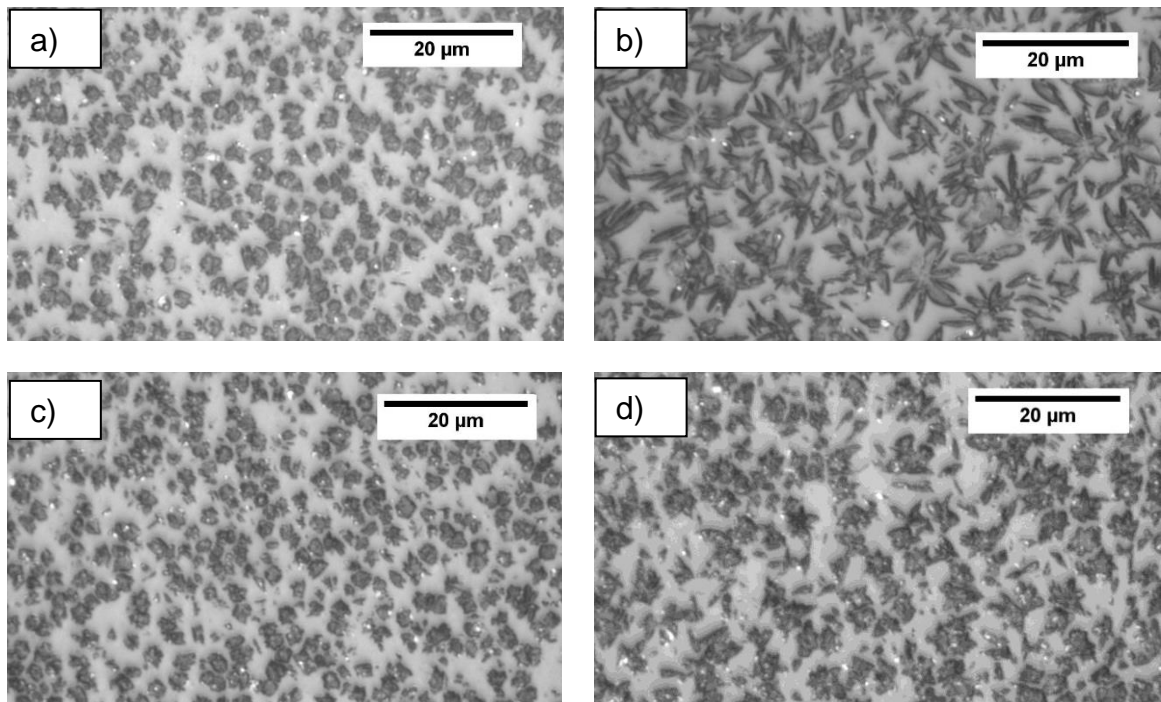




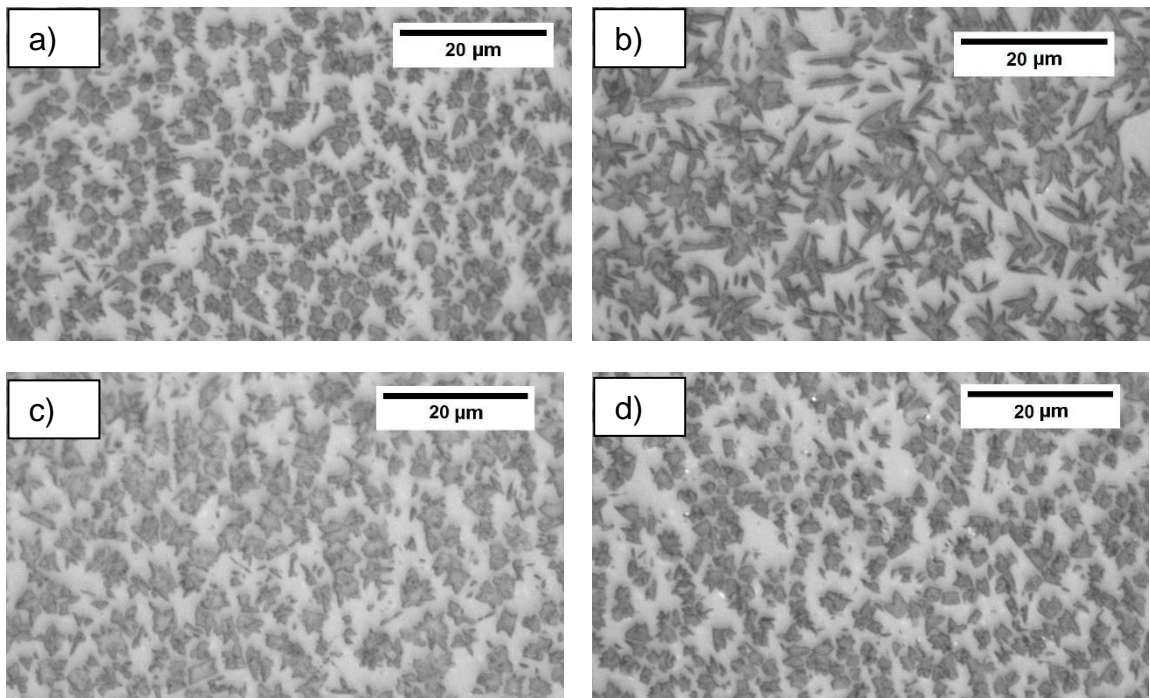
**Figura 5.16.** Fração cristalizada da composição BL0 em bulk para a rota com rampa de aquecimento, em função do tempo, nas temperaturas de 800 °C, 825 °C, 850 °C, 875 e 900 °C, respectivamente.

Para fins de comparação e verificação de modificação na microestrutura tendo em vista que para as rotas utilizadas com rampa de aquecimento (Rota 1) não foi verificada a formação de cristais aciculares utilizou-se tratamentos isotérmicos pela Rota 2.

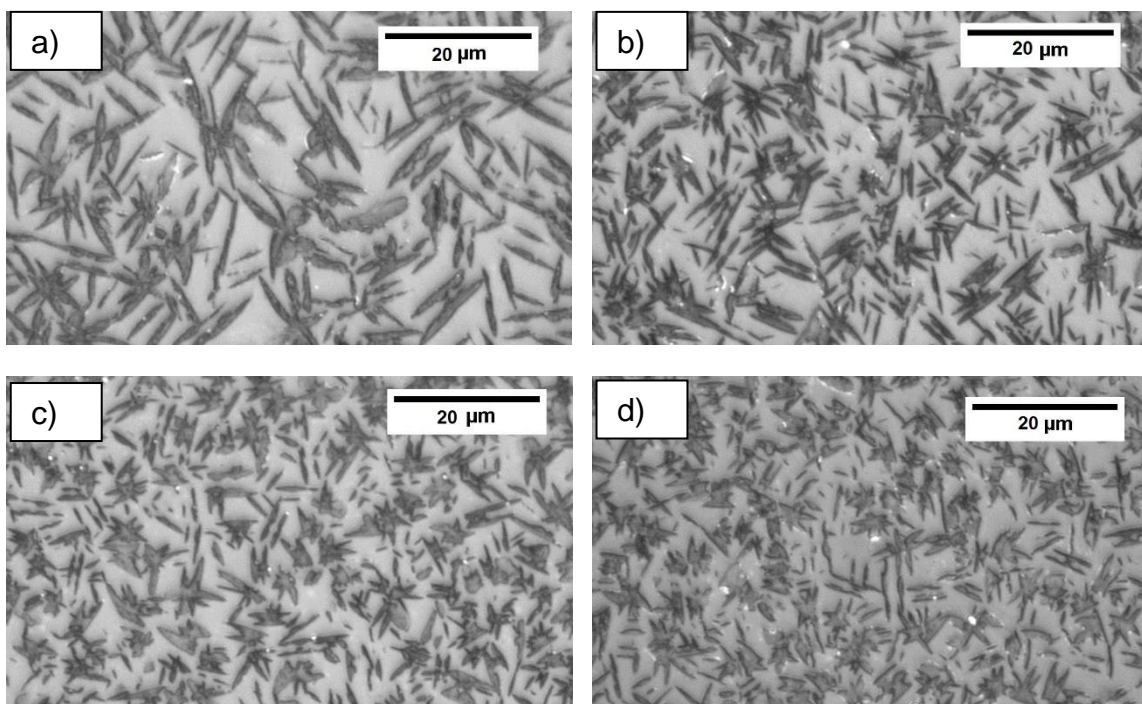
As Figura 5.17 a Figura 5.21 mostram as micrografias obtidas para as amostras tratadas isotermicamente a 800, 825, 850, 875 e 900 °C na Rota 2, para a determinação das densidades, dureza, e taxa de crescimento de cristais e fração cristalizada, respectivamente.



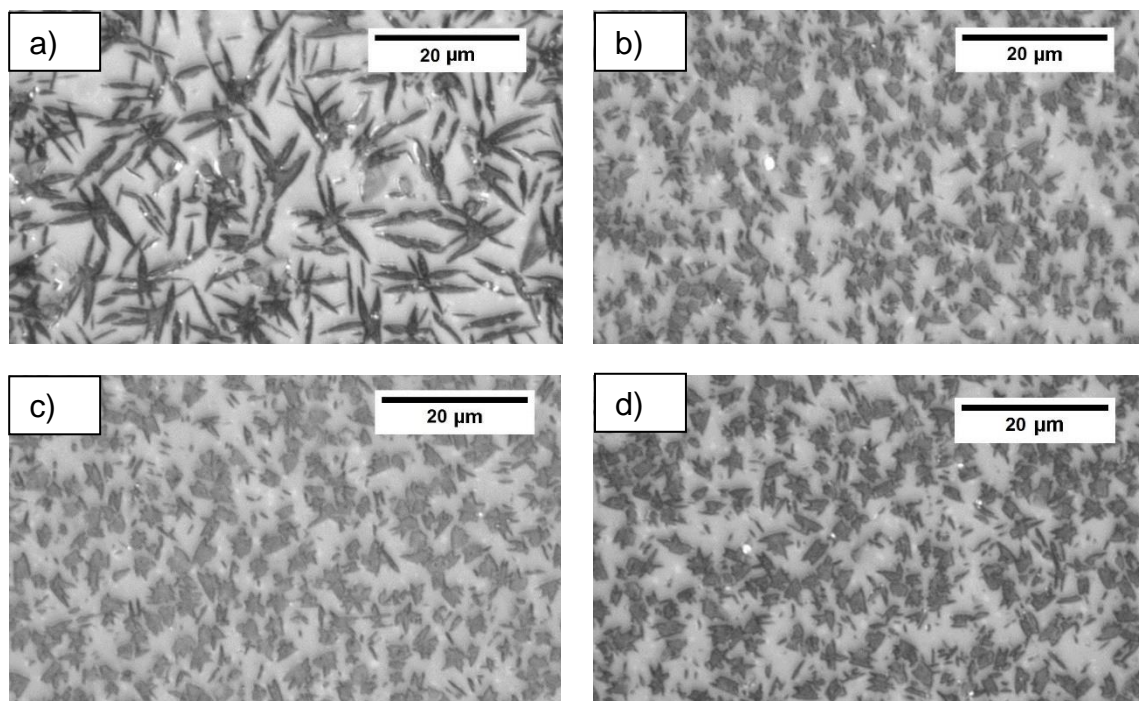
**Figura 5.17.** Micrografias obtidas por Microscopia Óptica para o vidro BL0 cristalizado isotermicamente com tratamento isotérmico a 800 °C: a) 15, b) 30, c) 60 e d) 90 min, respectivamente.



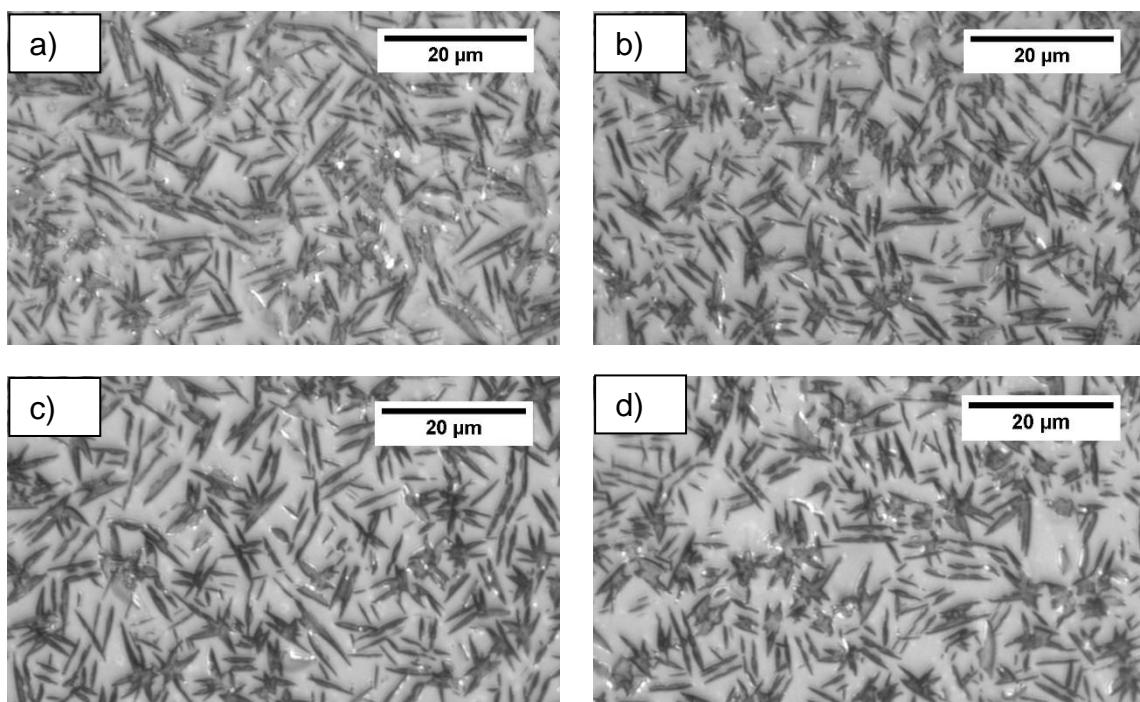
**Figura 5.18.** Micrografias obtidas por Microscopia Óptica para o vidro BL0 cristalizado isotermicamente com tratamento isotérmico a 825 °C: a) 15, b) 30, c) 60 e d) 90 min, respectivamente.



**Figura 5.19.** Micrografias obtidas por Microscopia Óptica para o vidro BL0 cristalizado isotermicamente com tratamento isotérmico a 850 °C: a) 15, b) 30, c) 60 e d) 90 min, respectivamente.



**Figura 5.20.** Micrografias obtidas por Microscopia Óptica para o vidro BL0 cristalizado isotermicamente com tratamento isotérmico a 875 °C: a) 15, b) 30, c) 60 e d) 90 min, respectivamente.



**Figura 5.21.** Micrografias obtidas por Microscopia Óptica para o vidro BL0 cristalizado isotermicamente com tratamento isotérmico a 900 °C: a) 15, b) 30, c) 60 e d) 90 min, respectivamente.

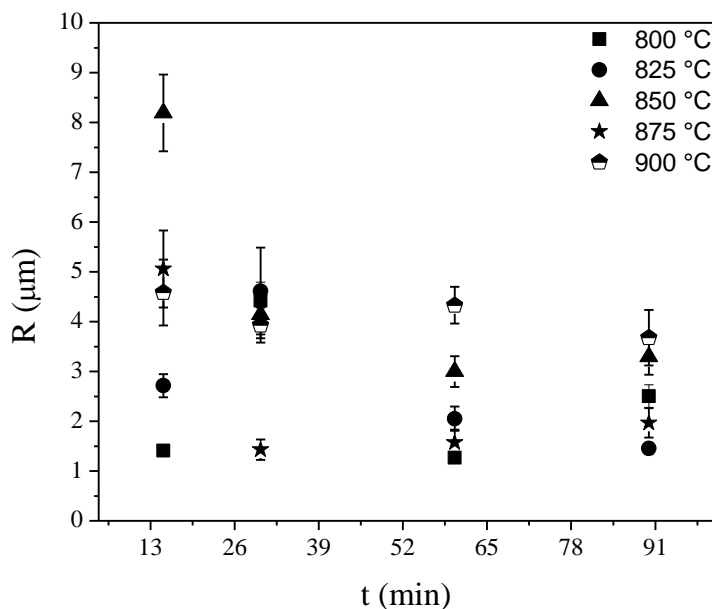
Baseado nas Figura 5.17 a Figura 5.21 e na Tabela 5.2 podemos observar que apenas as temperaturas e os tempos de tratamento realizados: 800°C por 30 min, 825 por 30 min, 850 em todos os tempos, 875 °C por 15 min e 900°C em todos os tempos, apresentaram morfologia acicular.

**Tabela 5.2.** Temperaturas em função do tempo de tratamento, as marcadas com o X apresentaram morfologia acicular.

T (°C)	15 min	30 min	60min	90 min
800		X		
825		X		
850	X	X		
875	X			
900	X	X	X	X

Apenas na temperatura de 900°C a microestrutura mostrou uma certa estabilidade não mudando de morfologia durante os tempos de tratamento, ao contrário para as temperaturas abaixo de 900°C. Onde por exemplo, nas

micrografias de 850°C os cristais chegaram a diminuir o tamanho com o aumento do tempo de tratamento.



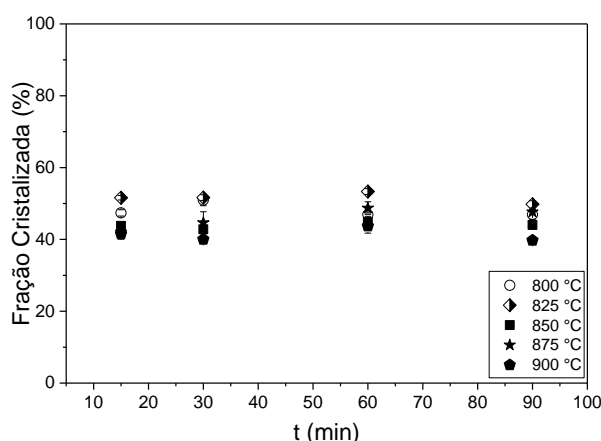
**Figura 5.22.** Dependência da metade do eixo maior (R) dos cristais aciculares para o vidro BL0 para a Rota 2 (sem rampa de aquecimento) em função do tempo, nas temperaturas de a) 800 °C; b) 825 °C; c) 850 °C; d) 875 e e) 900 °C, respectivamente.

Dessa forma, a partir das micrografias foi obtida a evolução do tamanho dos cristais em função do tempo de crescimento para a composição BL0, nas diferentes temperaturas de tratamento sem rampa de aquecimento. A Figura 5.22 a-e apresenta a taxa de crescimento em função do tempo para as temperaturas consideradas.

O comportamento evidenciado nas curvas de R (metade do eixo maior) vs t pode ser entendido se consideramos que em materiais cerâmicos os fônons são os principais responsáveis pela condução térmica e assim, eles não são tão efetivos no transporte de energia calorífica. Em materiais não-cristalinos, no caso dos vidros, a condutividade térmica é menor que em materiais cerâmicos cristalinos [88,89]. Assim, em amostras maiores, a transferência de calor por toda ela, será menos eficiente que em amostras menores, tendo em vista que a quantidade de calor transmitida, será em uma

amostra com maior área e mais espessa, fazendo com que tenham cristais de raio ou comprimento menor. Isso explica a diferença entre as taxas de crescimento observadas nas Figura 5.4 a Figura 5.7 comparadas às Figura 5.15 e Figura 5.22.

A Figura 5.23 apresenta a evolução da fração cristalizada para cada um dos tratamentos isotérmicos para a Rota 2 realizados, para os diferentes tempos de tratamentos, obtidos a partir das micrografias.

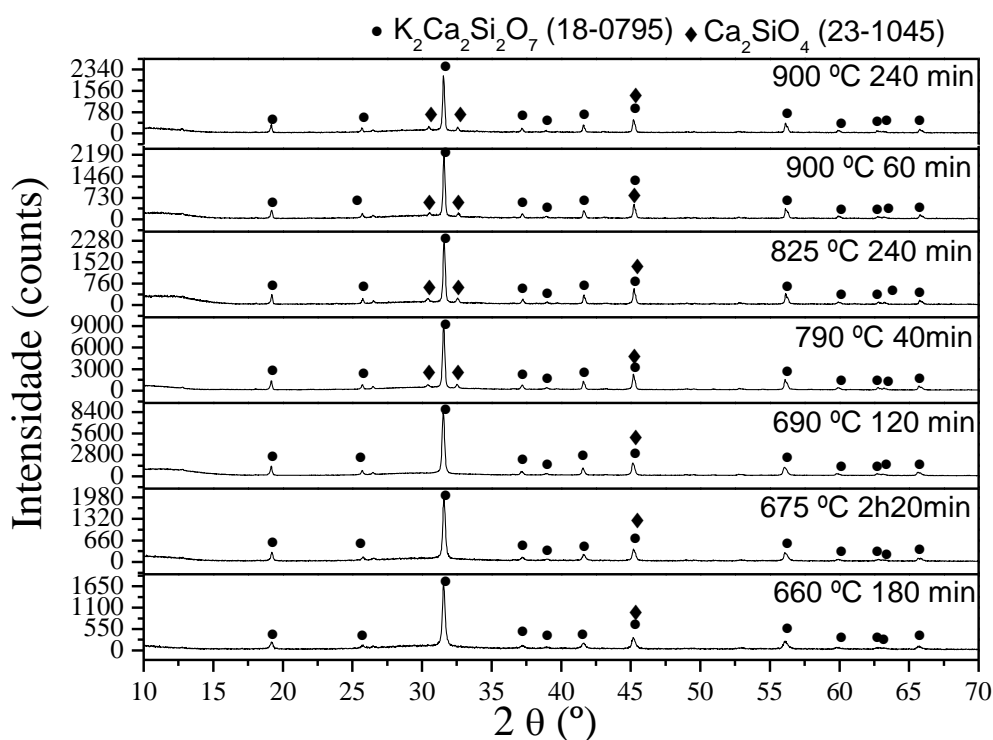


**Figura 5.23.** Fração cristalizada da composição BL0 em bulk para a Rota 2, em função do tempo, nas temperaturas de 800 °C, 825 °C, 850 °C, 875 e 900 °C, respectivamente.

A partir das Figura 5.16 e Figura 5.23 pode-se observar que a fração cristalizada para as amostras tratadas com as diferentes rotas de aquecimento (Rotas 1 e 2) cristalizaram até um limite de fração atingindo, dentro do erro, um mesmo valor máximo (cerca de 45% de fração cristalizada). De maneira similar, às taxas de crescimento de cristais entre as temperatura de 660 e 900 °C correspondentes as Figura 5.4 – Figura 5.7, atingiram um limite de tamanho dos cristais. Esse fenômeno pode estar associado ao esgotamento de potássio na matriz vítrea, impedindo o crescimento da fase enriquecida com o mesmo, e estes cristais estarão rodeados por uma zona de difusão pobre em potássio. Assim a dependência da taxa de crescimento de cristais com o tempo de tratamento térmico exhibe um comportamento “oscilatório desacelerado” [90–94].

## 5.4 Identificação das fases cristalinas

Baseado no DSC foram escolhidas temperaturas na faixa onde ocorrem os picos de cristalização. Dessa forma, amostras vítreas na forma de *bulk* foram tratadas e submetidas a experimentos de difração de raios X, para identificação de fases, como mostrado na Figura 5.24.



**Figura 5.24.** Difratomogramas obtidos para o vidro BL0 tratados isotermicamente em forno tubular em diferentes temperaturas entre 660 e 900 °C para diferentes tempos.

Para o vidro BL0 a identificação dos difratogramas mostrou a presença de duas fases cristalinas  $K_2Ca_2Si_2O_7$  (JCPDS Card. n° 18-0795) e  $Ca_2SiO_4$  (JCPDS Card. n° 23-1045, em todas as temperaturas entre 660 e 900 °C.

É importante notar que não foi possível detectar nenhuma fase de fosfato, possivelmente devido à sua pequena fração volumétrica.

A Tabela 5.3 apresenta as densidades experimentais, medidas pelo princípio de Arquimedes segundo a Equação 4.16, em  $g.cm^{-3}$  para o vidro BL0 e para cada vitrocerâmica produzida a partir dele.

**Tabela 5.3.** Densidades ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) para o vidro BL0 e vitrocerâmicas obtidas nas temperaturas 800, 825, 850, 875 e 900 °C tanto na Rota 1 quanto na Rota 2.

	t (min)	Vidro BL0 $\pm 0,006$	800 °C $\pm 0,007$	825 °C $\pm 0,008$	850 °C $\pm 0,009$	875 °C $\pm 0,006$	900 °C $\pm 0,007$
<b>Rota 1</b>	<b>15</b>	2,61	2,635	2,668	2,641	2,643	2,638
	<b>30</b>		2,639	2,675	2,647	2,649	2,644
	<b>60</b>		2,655	2,653	2,638	2,649	2,641
	<b>90</b>		2,657	2,680	2,658	2,646	2,648
<b>Rota 2</b>	<b>15</b>		2,649	2,641	2,650	2,668	2,646
	<b>30</b>		2,647	2,656	2,661	2,656	2,655
	<b>60</b>		2,650	2,669	2,666	2,657	2,653
	<b>90</b>		2,656	2,666	2,661	2,667	2,654

Com base na Tabela 5.3, podemos observar que a densidade do vidro BL0 diminuiu quando comparado ao Bioglass® 45S5 ( $2,67 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), em que apesar do maior peso atômico o K apresenta um maior raio iônico [95]. Da Tabela 5.3 pode-se observar que houve um aumento da densidade das vitrocerâmicas em comparação ao vidro inicial. Contudo, a densidade das vitrocerâmicas obtidas por ambas as rotas apresentaram o mesmo valor, tendo em vista que a fração cristalizada é a mesma dentro do erro.

### 5.5 DSC High Speed

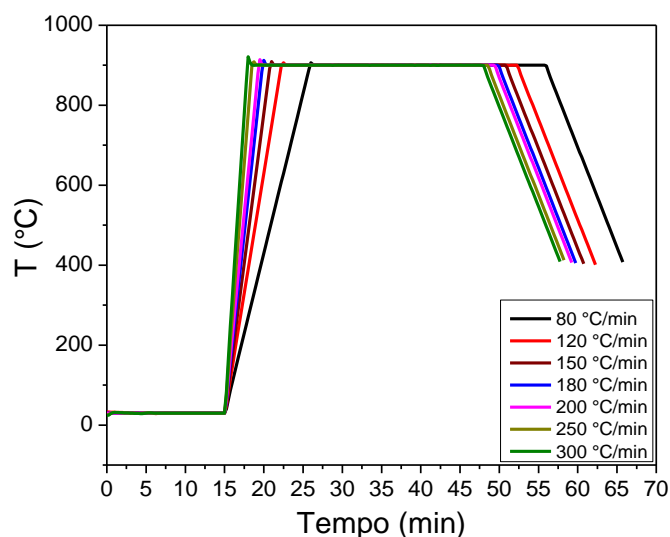
Devido às duas Rotas de tratamentos térmicos adotadas neste trabalho, surgiu um novo questionamento: O porquê da formação de duas morfologias diferentes, e qual é a taxa limite de aquecimento para a formação de agulhas?

A principal hipótese foi que para a formação de cristais aciculares, durante o tratamento térmico, o vidro passa rapidamente pela zona de nucleação. Dessa forma, surgiu a ideia de realizar vários testes em taxas de aquecimento diferentes no DSC Netzsch High Speed de alta taxa, variando as taxas de aquecimento iniciando-se a  $80^\circ\text{C}/\text{min}$ , que foi a taxa utilizada nos fornos tubulares para os tratamentos térmicos pela Rota 1. Prosseguiu-se com as taxas de 120, 150, 180, 200, 250 e  $300^\circ\text{C}/\text{min}$ , usando amostras monolíticas

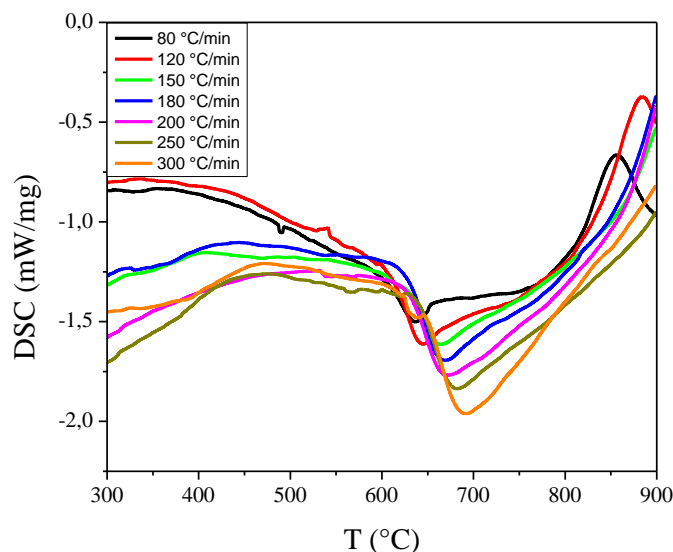


de 3 x 2 x 2 mm. Na Figura 5.25 é possível observar a rota de aquecimento utilizado, em todas as taxas de aquecimento, sendo adotada durante as medidas uma isoterma de 30 minutos para cada amostra.

Na Figura 5.26 podemos observar as curvas de DSC obtidas durante as medidas no Netzsch High Speed de alta taxa. Os experimentos foram conduzidos ao ar, desde a temperatura ambiente até 900°C, que é a temperatura de interesse para o desenvolvimento da microestrutura, permanecendo nesta temperatura por trinta minutos.



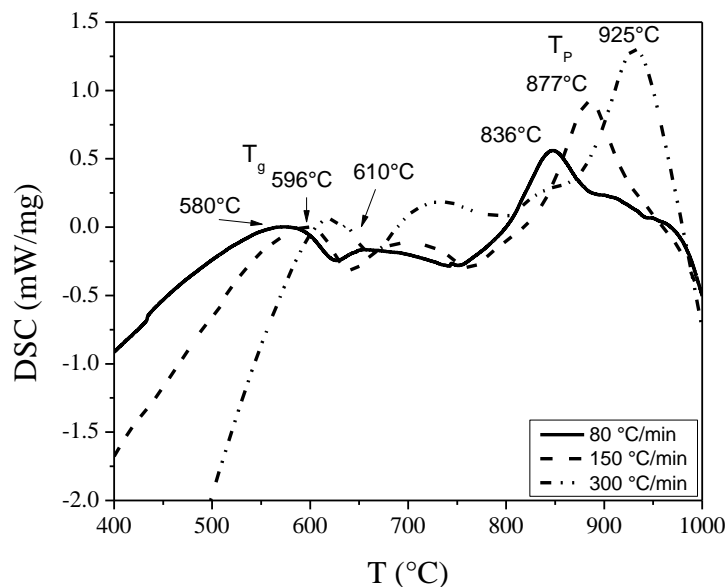
**Figura 5.25.** Temperatura em função do tempo das amostras tratadas no DSC Netzsch High Speed de alta taxa, variando as taxas de aquecimento de 80, 120, 150, 180, 200, 250 e 300°C/min.



**Figura 5.26.** Curvas de DSC do vidro BL0 em função da temperatura nas taxa de aquecimento de 80, 120, 150, 180, 200, 250 e 300°C/min, a fim de caracterizar as amostras e obter a microestrutura.

Podemos observar a partir da figura acima que o pico de cristalização é evidente apenas nas taxas de aquecimento de 80 e 120 °C/min, apresentando um deslocamento para temperaturas mais altas, com o aumento da taxa de aquecimento até a temperatura de 900 °C. Tendo em vista isso, foram escolhidas três taxas de aquecimento intermediárias na faixa de “*High Speed*” para se verificar o comportamento dos picos de cristalização. Dessa forma, foram realizados experimentos de DSC nas taxas de 80, 150 e 300°C/min desde a temperatura ambiente até a temperatura de 1000°C (onde ocorre o completo aparecimento dos picos de cristalização).

Na Figura 5.27 podemos observar as curvas de DSC obtidas para o vidro BL0, nas taxas de aquecimento de 80, 150 e 300°C/min em função da temperatura.



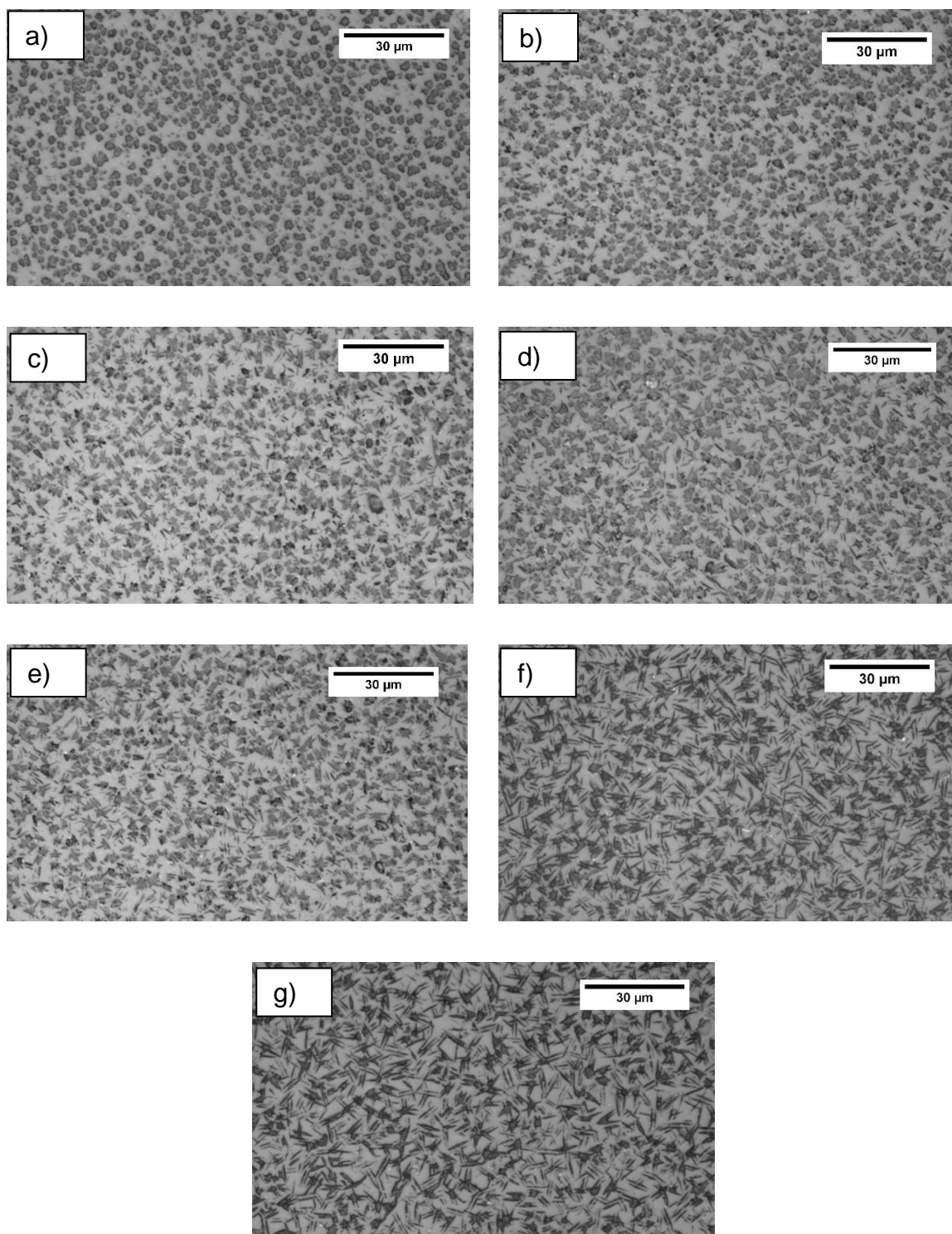
**Figura 5.27.** Curvas de DSC dos vidros BL0 em função da temperatura, na taxa de aquecimento de 80, 150 e 300 °C/min, a fim de caracterizar  $T_g$  e  $T_p$ .

Podemos perceber a partir da Figura 5.27 que com o aumento da taxa de aquecimento, tanto a  $T_g$  quanto as  $T_p$  se deslocam para temperaturas superiores. Dessa forma, o pico de cristalização passa de 835°C a 80°C/min para 925 a 300°C/min. Por outro lado, os experimentos de cristalização pela Rota 2 mostraram que a partir de aproximadamente 850°C, a morfologia dos cristais muda de esférica para acicular; desta forma é provável que o mesmo ocorra para os experimentos realizados no DSC.

Essa suposição nos leva a crer que, há uma taxa mínima para que haja a formação de cristais aciculares. Confirmando a hipótese de que, para obter cristais aciculares devemos passar direto pela zona de nucleação, pois ao nuclearmos não foi possível obter esse tipo de morfologia, ou seja, existe uma taxa de aquecimento crítica para a formação de cristais aciculares nesta composição.

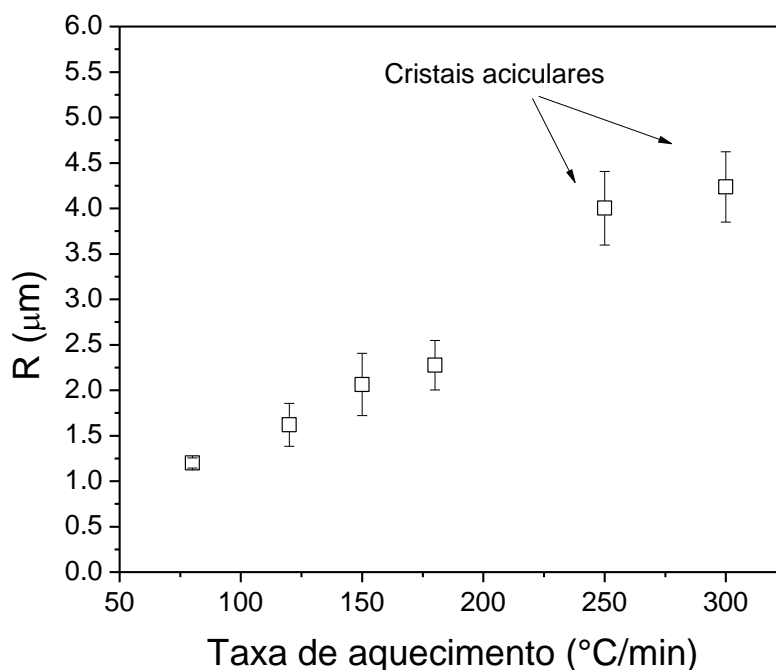
Todos os testes, para verificação da microestrutura no DSC, foram realizados com uma curva de correção utilizando uma placa de sílica no fundo para permitir a retirada da amostra do cadinho, tendo em vista que a amostra fluía e “grudava” no cadinho, impossibilitando sua retirada para polimento.

Sendo assim, após o tratamento no DSC as amostras foram retiradas, embutidas em resina, lixadas e polidas em óxido de cério para obtenção das micrografias. A Figura 5.28 mostra as micrografias obtidas para as amostras tratadas no DSC nas taxas de 80 a 300°C/min, com uma isoterma de 30 minutos na temperatura de 900°C e posteriormente resfriado.



**Figura 5.28.** Micrografias obtidas por Microscopia Óptica para o vidro BL0 cristalizado via DSC desde a temperatura ambiente nas taxa de aquecimento de a) 80, b) 120, c) 150, d) 180, e) 200, f) 250 e g) 300°C/min, com tratamento isotérmico a 900 °C por 30 min, e posteriormente resfriado.

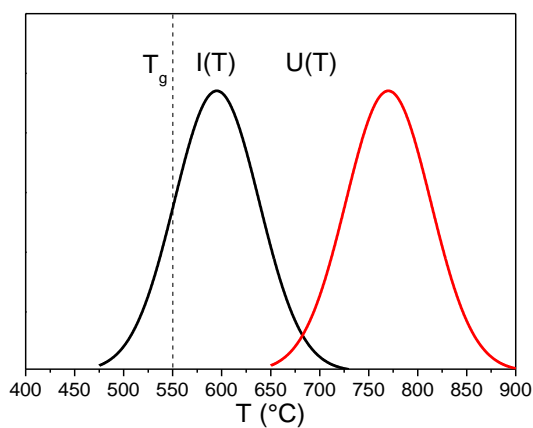
A partir das micrografias acima foi obtida a evolução do tamanho dos cristais em função da taxa de aquecimento, como reportado na Figura 5.29.



**Figura 5.29.** Dependência da metade do eixo maior (R) dos cristais para o vidro BL0 em bulk em função das taxas de aquecimento utilizadas (80, 120, 150, 180, 200, 250 e 300°C/min), com isoterma de 30 min a 900°C. Para os cristais aciculares foi tomado a metade do eixo maior.

Podemos perceber, a partir das micrografias da Figura 5.28, a mudança de morfologia de cristais esféricos para aciculares a partir da taxa de aquecimento de 80°C/min, que é a mesma adotada nos tratamentos obtidos pela Rota 1, no entanto para 300 °C/min os cristais apresentam um formato acicular. Dessa forma, podemos perceber uma transição da morfologia a partir da taxa de aquecimento de 150°C/min. Isso indica que deve existir um limite na taxa de aquecimento para que haja a formação de cristais aciculares. Isso provavelmente se dá porque em taxas mais lentas ocorre nucleação antes do crescimento, de maneira semelhante ao que ocorre em tratamentos térmicos duplos (*double stage*, em inglês) ou método de Tammann. Este método é necessário para determinar a densidade de cristais (número de cristais por

unidade de volume) através da microscopia óptica, em temperaturas onde a taxa de crescimento ( $U(T)$ ) [96], como representado esquematicamente na Figura 5.30, para nucleação homogênea. Assim, em taxas mais rápidas (e.g. 300°C/min, Figura 5.28-e) passa-se mais rapidamente pela zona de nucleação não dando tempo suficiente para a formação de novos núcleos, ocorrendo o chamado tratamento simples (*single stage*), onde há apenas o crescimento de cristais.



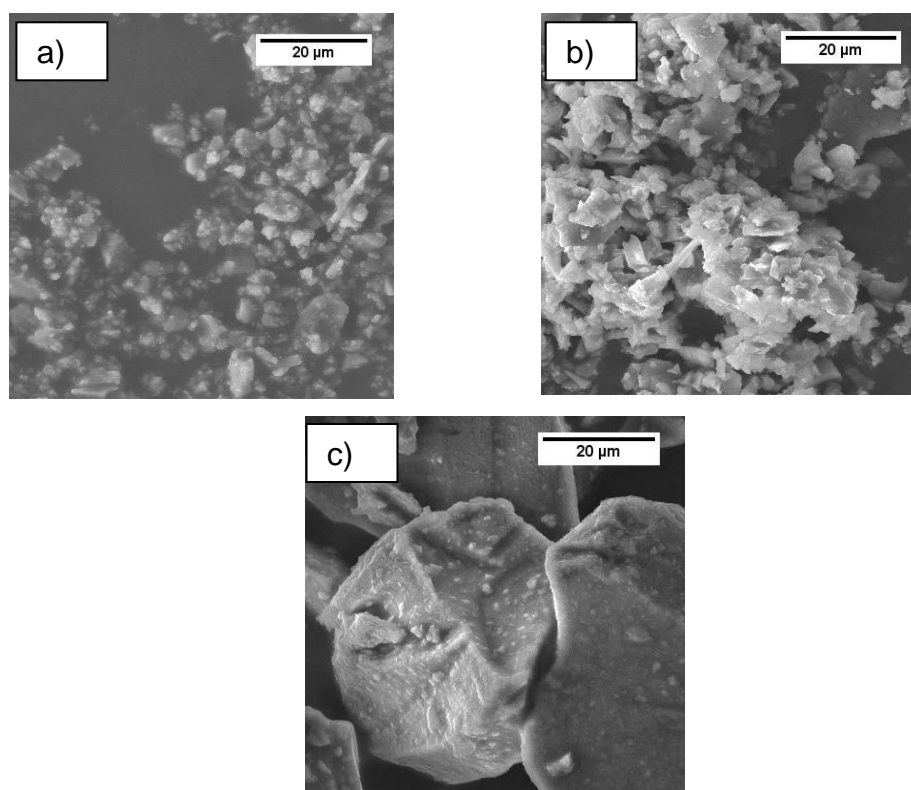
**Figura 5.30.** Representação esquemática das curvas de nucleação homogênea e crescimento de cristais.

### 5.6 Rota de Sinterização (Rota 3)

Uma maneira de otimizar a obtenção de vitrocerâmicas é entender as transformações de fases e os processos termodinâmicos e cinéticos, que ocorrem durante a sinterização [97]. Assim, uma terceira rota foi realizada para obtenção das vitrocerâmicas, a qual corresponde à sinterização. Isto foi feito com o intuito de obter uma vitrocerâmica densa, com formato regular a fim de evitar a fluidez do material e conseqüente arredondamento das amostras, com resistência comprável e bioatividade superior a aquelas do *AW*<sup>®</sup>. Para essas vitrocerâmicas os tratamentos térmicos foram realizados com diferentes taxas de aquecimento e tamanhos de partícula, de forma a encontrar os melhores parâmetros para obtenção de uma vitrocerâmica com a maior densidade possível.

## 5.7 Morfologia dos pós

O vidro BL0 foi moído a fim de obter três diferentes tamanhos médios de partículas (conforme procedimento descrito no item 4.1.6). Os pós assim obtidos foram analisados por MEV para determinação da sua morfologia, como mostra a Figura 5.31.



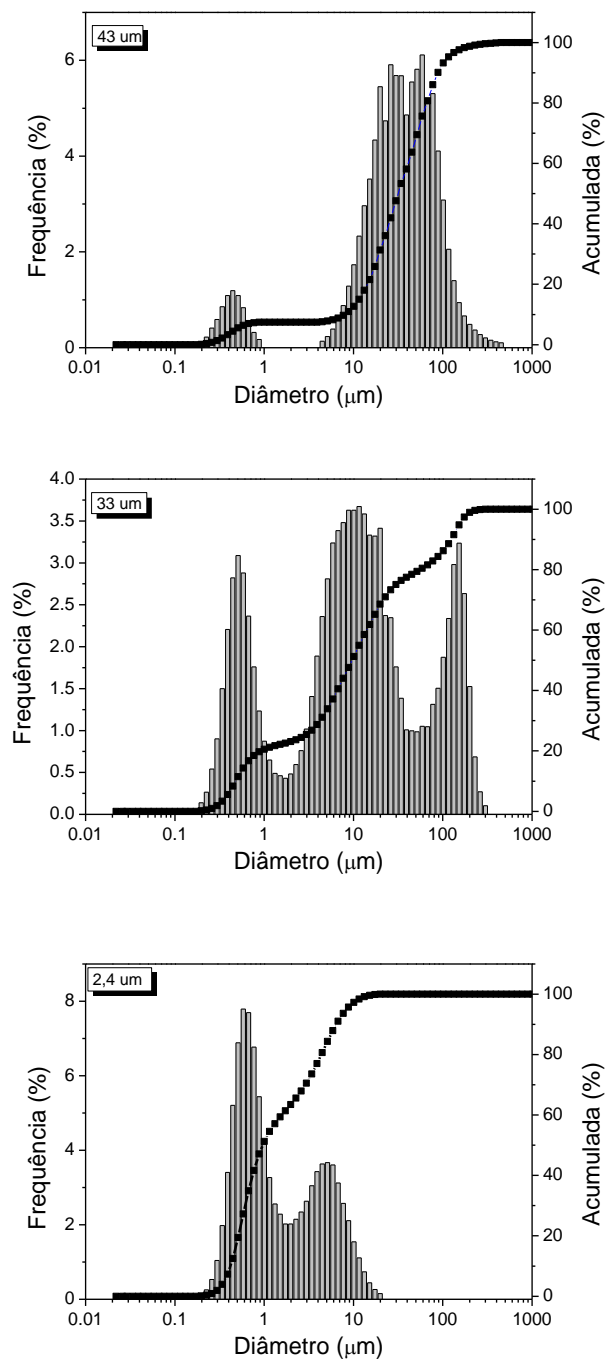
**Figura 5.31.** Microscopia eletrônica de varredura das partículas do vidro BL0 nos diferentes tamanhos medidos em analisador de partículas a) 3  $\mu\text{m}$ , b) 33  $\mu\text{m}$  e c) 43  $\mu\text{m}$ .

Como esperado, as amostras apresentaram partículas com formato irregular, devido ao processo de moagem, com pequenas partículas tendem a se aderir à superfície das maiores.

A distribuição do tamanho de partícula foi obtida em analisador de partículas Horiba LA-930. Na Figura 5.32 podemos observar as curvas de distribuição de frequência para os três tamanhos de partícula estudados, utilizando o álcool isopropílico absoluto como meio líquido. Este meio foi usado pois segundo Crovace [59], tanto o álcool etílico quanto o álcool isopropílico



minimizam o efeito de lixiviação dos álcalis presentes no vidro bioativo, evitando variação excessiva do pH o que torna a suspensão instável.

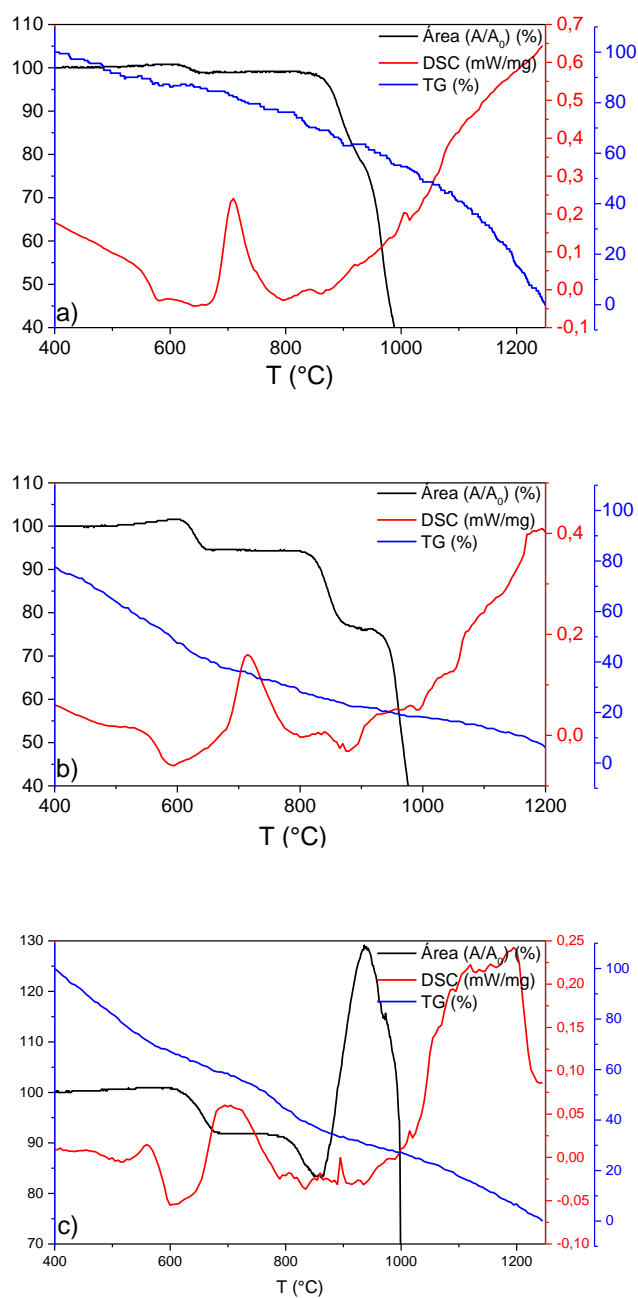


**Figura 5.32.** Distribuição de tamanho de partículas utilizando o vidro BL0 com os diferentes tamanhos médios obtidos a) 43 μm, b) 33 μm e c) 3 μm.

As partículas do vidro BL0, para os três tamanhos obtidos, possuem uma distribuição larga (Figura 5.32). Podemos observar que as curvas a e c, com tamanho médio de partícula de 43 e 3  $\mu\text{m}$  são bimodais, com exceção da curva b com tamanho 33  $\mu\text{m}$ , que é trimodal por volta de 100  $\mu\text{m}$ . Os valores obtidos pelo analisador de partículas para os tamanhos médios dos pós está em acordo com as micrografias obtidas pelo MEV. Essas distribuições bimodais melhoram de forma significativa o empacotamento das partículas durante o processo de sinterização.

### **5.8 Microscopia de Aquecimento– HSM (do *inglês*, *Hot Stage Microscopy*)**

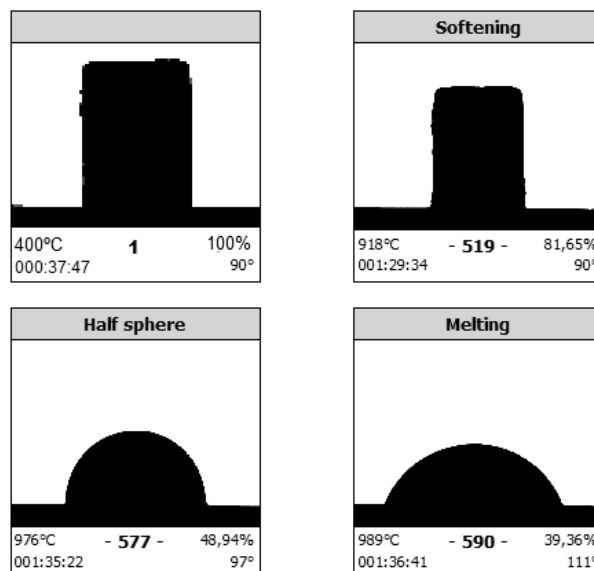
A sinterização de partículas de vidro ocorre por fluxo viscoso, no entanto, quando ocorre a cristalização concomitante, esse mecanismo é impedido, retardando a cinética de sinterização [56,98]. Os testes de sinterização foram realizados com objetivos de se determinar as melhores condições de sinterização do vidro BL0, ou seja, variando a taxa de aquecimento e o tamanho de partícula do pó, a fim de proporcionar uma melhor densificação, em seguida as amostras foram caracterizadas. Comparando os gráficos de DSC e microscopia de aquecimento (10°C/min) apresentados na Figura 5.33, pode-se observar seis temperaturas de transformação detectados por DSC, e 3 etapas durante a sinterização.



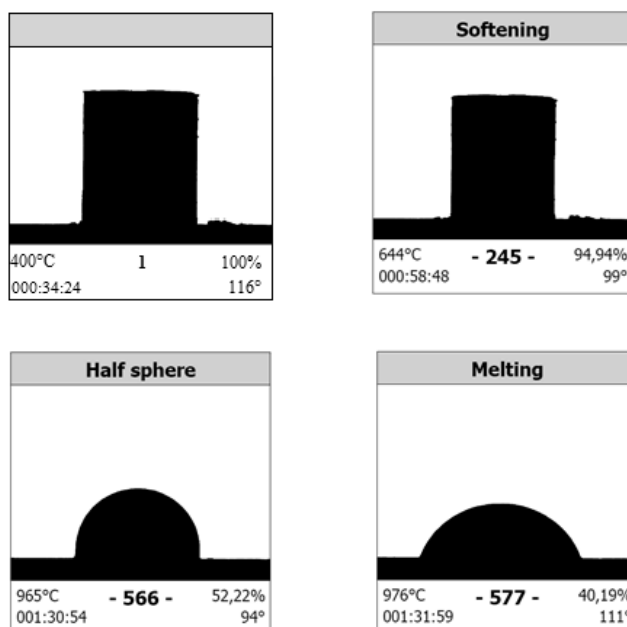
**Figura 5.33.** Curvas de HSM, DSC e TG (Termogravimetria), em função da temperatura para os diferentes tamanhos médios de partícula a) 43 b) 33 e c) 3 μm, na taxa de aquecimento de 10°C/min.

Foram ainda identificadas pelo HSM as temperaturas de amolecimento, de esfera, meia esfera e fusão ( $T_{\text{Soft}}$ ,  $T_{\text{Sphere}}$ ,  $T_{\text{HB}}$  e  $T_{\text{melt}}$ , respectivamente), através da análise das imagens da sombra da amostra. Estas imagens foram

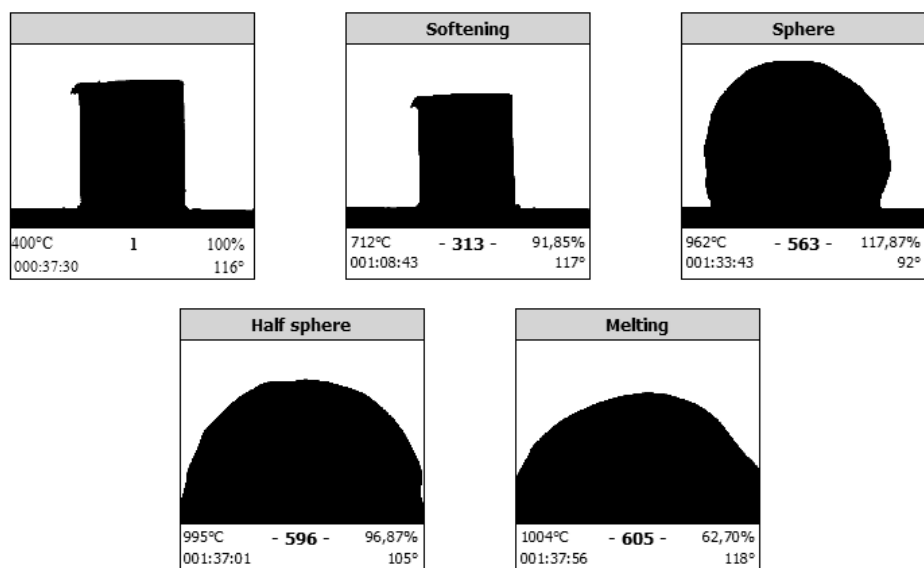
adquiridas adquiridas com a ajuda do software de um microcomputador acoplado ao equipamento de HSM.



**Figura 5.34.** Imagens da sombra da amostra para o tamanho médio de partícula de 43  $\mu\text{m}$  e identificação das respectivas temperaturas de amolecimento, meia esfera e fusão ( $T_{\text{Soft}}$ ,  $T_{\text{HS}}$  e  $T_{\text{melt}}$ ).



**Figura 5.35.** Imagens da sombra da amostra para o tamanho médio de partícula de 33  $\mu\text{m}$  e identificação das respectivas temperaturas de amolecimento, meia esfera e fusão ( $T_{\text{Soft}}$ ,  $T_{\text{HS}}$  e  $T_{\text{melt}}$ ).



**Figura 5.36.** Imagens da sombra da amostra para o tamanho médio de partícula de 3  $\mu\text{m}$  e identificação das respectivas temperaturas de amolecimento, esfera, meia esfera e fusão ( $T_{\text{soft}}$ ,  $T_{\text{s}}$ ,  $T_{\text{HS}}$  e  $T_{\text{melt}}$ ).

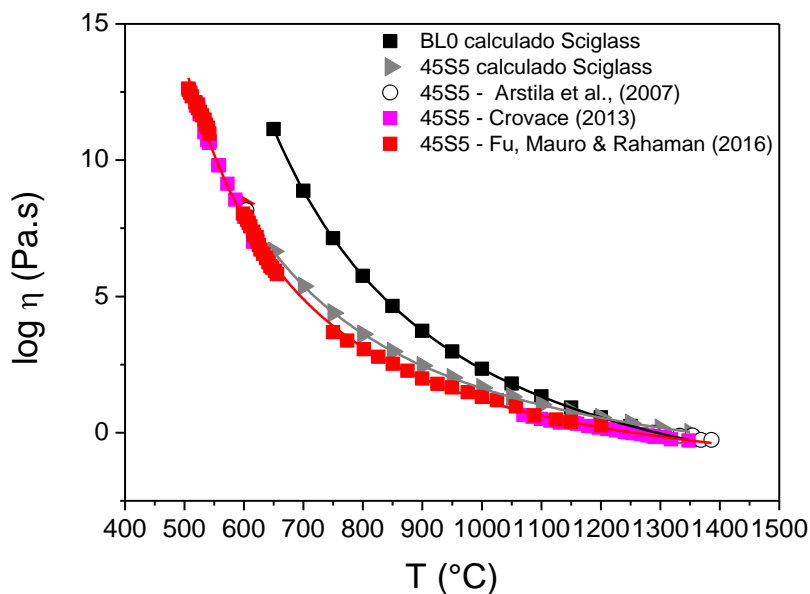
Baseado nos experimentos de HSM e de DSC, foram obtidos diversos parâmetros térmicos para a taxa de aquecimento de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , que estão resumidos na Tabela 5.4. As temperaturas de transição vítrea ( $T_{\text{g}}$ ), início de cristalização ( $T_{\text{x}}$ ), pico de cristalização ( $T_{\text{p}}$ ), a *líquidus* ( $T_{\text{L}}$ ) e a temperatura de fusão ( $T_{\text{m}}$ ), detectadas por DSC para a taxa de aquecimento de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  também estão dispostas na Tabela 5.4.

**Tabela 5.4.** Parâmetros térmicos obtidos por DSC e HSM, respectivamente, a 10 °C/min para os diferentes tamanhos médios de partícula. Em que as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), de início de cristalização ( $T_x$ ), de pico de cristalização ( $T_P$ ), a *líquidus* ( $T_L$ ) e a temperatura de fusão ( $T_m$ ), além das temperaturas de amolecimento, esfera, meia esfera e fusão ( $T_{Soft}$ ,  $T_s$ ,  $T_{HS}$  e  $T_{melt}$ , respectivamente) foram identificadas.

DSC	43 $\mu\text{m}$	33 $\mu\text{m}$	3 $\mu\text{m}$	HSM	43 $\mu\text{m}$	33 $\mu\text{m}$	3 $\mu\text{m}$
$T_g$	535	550	560	$T_{FS}$	620	615	625
$T_x$	660	630	655	$T_{MS}$	650	645	675
$T_P$	695	695	715	$T_{FS}^2$	870	825	810
$T_P^2$	810	840	845	$T_{MS}^2$	945	945	850
$T_m$	1005	1010	1000	$T_{Soft}$	920	645	710
$T_L$	1080	1065	1050	$T_{Sphere}$			960
				$T_{HS}$	975	965	995
				$T_{melt}$	990	975	1005

Nota-se a partir da Figura 5.33, que a primeira etapa de densificação ocorre entre 600 e 630°C (temperatura um pouco acima da  $T_g$ ), e antes do início da cristalização. Esta é a região em que deve ocorrer o amolecimento e, considera-se que a sinterização ocorre por fluxo viscoso. Entre 800 e 875 °C, uma segunda etapa de densificação é observada. É importante notar que na segunda etapa de densificação, para os tamanhos médios de partícula 43 e 33 $\mu\text{m}$  ocorre uma acentuada retração em um menor intervalo de tempo, sendo o esperado uma redução na cinética de densificação devido ao surgimento de cristais. Esse fator pode ser atribuído à redução da viscosidade, tendo em vista que essa densificação ocorre numa temperatura muito próxima da *líquidus*, ocorrendo a formação de uma fase líquida que muda o mecanismo de sinterização.

Para facilitar o entendimento, a partir do software Sciglass™ (versão 5.0) [99] foi calculada (usando o método Priven 2000) a curva de Viscosidade ( $\eta$ ) em função da temperatura, como mostrado na Figura 5.37.



**Figura 5.37.** Viscosidade calculada para o vidro BL0 em comparação com o Bioglass® 45S5 [59,100,101]. Todos os dados calculados foram obtidos usando o software Sciglass™ [102]. Os dados foram ajustados usando o modelo MYEGA [103].

Da Figura 5.37 se pode observar que a viscosidade do vidro 45S5 Bioglass é menor que a do vidro BL0, quando comparados em baixas temperaturas, em altas temperaturas as curvas convergem atingindo viscosidades muito próximas. Existem diferentes modelos para descrever os dados de viscosidade ( $\eta$ ) [104], nesta pesquisa foi utilizado o ajuste dos dados usando o modelo MYEGA (Mauro-Yue-Ellison-Gupta-Allan) [103], dado pela Equação 5.1:

$$\log \eta(T) = \log \eta_{\infty} + (12 - \log \eta_{\infty}) * \left(\frac{T_g}{T}\right) \quad (5.1)$$

$$* \exp\left(\left(\frac{m}{12 - \log \eta_{\infty}} - 1\right) * \left(\frac{T_g}{T} - 1\right)\right)$$

onde,  $\eta(T)$  é a viscosidade em função da temperatura,  $\eta_\infty$  é a viscosidade extrapolada para temperatura infinita,  $T_g$  é a temperatura de transição vítrea e  $m$  é o índice de fragilidade é definido por:

$$m = \frac{\delta(\log \eta(T))}{\delta(T_g/T)} \Big|_{T=T_g} \quad (5.2)$$

Angell [105] relaciona a fragilidade de um material com sua capacidade de relaxar. Quando o resfriamento segue o comportamento de Arrhenius o material é considerado “forte” (do inglês “*strong*”), enquanto materiais que desviam do comportamento arrheniano são considerados “frágeis” (do inglês “*fragile*”). O índice de fragilidade caracteriza a energia de ativação aparente da relaxação estrutural na  $T_g$  normalizado pelo valor máximo na  $T_g$ , como mostra a Equação 5.2.

Os parâmetros de ajuste ( $\log \eta_\infty$ ,  $T_g$  e  $m$ ) obtidos através do ajuste do modelo MYEGA aos dados experimentais dos vidros 45S5 e dados calculados do vidro BL0 são apresentados na Tabela 5.5.

**Tabela 5.5.** Parâmetros de ajuste para o modelo MYEGA para os vidros BL0 (calculado pelo SciGlass) e 45S5.

Vidro	$\log \eta_\infty$	$T_g$ (°C)	$m$
<b>BL0 (SciGlass)</b>	-4,34	634,0	35.9
<b>Bioglass® 45S5</b>	-2,60	520,7	35,7
<b>Bioglass® 45S5 (SciGlass)</b>	-2,71	522,3	32,3

Analisando os dados da Tabela 5.5 podemos observar que a fragilidade do vidro BL0 não muda significativamente em comparação com o vidro 45S5, apesar da diferença de viscosidade em baixas temperaturas.

Foi observado uma mudança na geometria das amostras no fim do intervalo da retração, demonstradas por um arredondamento da borda das amostras. Isso pode ser explicado devido ao fato que com o aumento da temperatura, existe a grande probabilidade de que esteja ocorrendo a dissolução dos cristais, isso aumenta a presença de alcalinos na fase vítrea do



vidro BL0, durante os tratamentos térmicos, contribuindo para a diminuição da viscosidade do líquido [55].

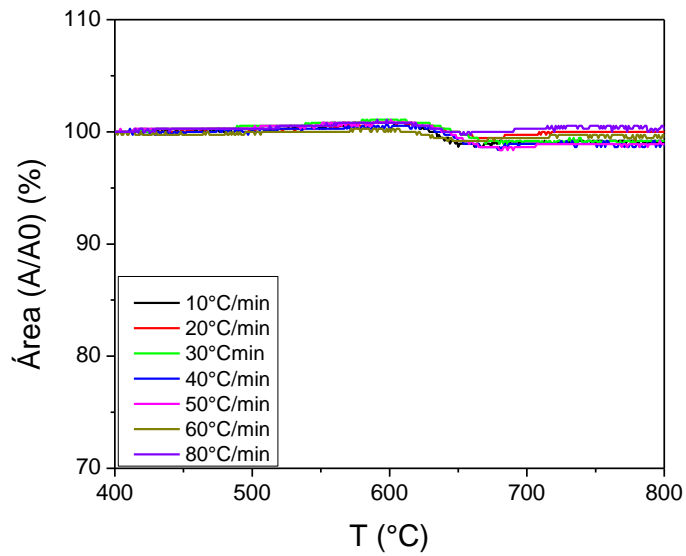
O pó de tamanho médio de partícula  $\sim 3\mu\text{m}$ , ao contrário dos demais tamanhos médios apresentou uma expansão após o segundo estágio, devido à expansão de gases aprisionados no interior dos poros, sem apresentar arredondamento da borda da amostra.

Além disso, de forma semelhante as amostras em *bulk*, as amostras em pó para os tamanhos médios de 43 e  $33\mu\text{m}$  também apresentaram dois picos de cristalização para a taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  (Figura 5.33); é importante notar, que o segundo estágio da sinterização só deu início após o segundo pico de cristalização, ao contrário do que geralmente ocorre com cristalização concorrente em que a cristalização deveria impedir o fluxo viscoso. Isso significa que o vidro residual diminui bruscamente a viscosidade nessa faixa de temperatura, e esse efeito é predominante durante a sinterização.

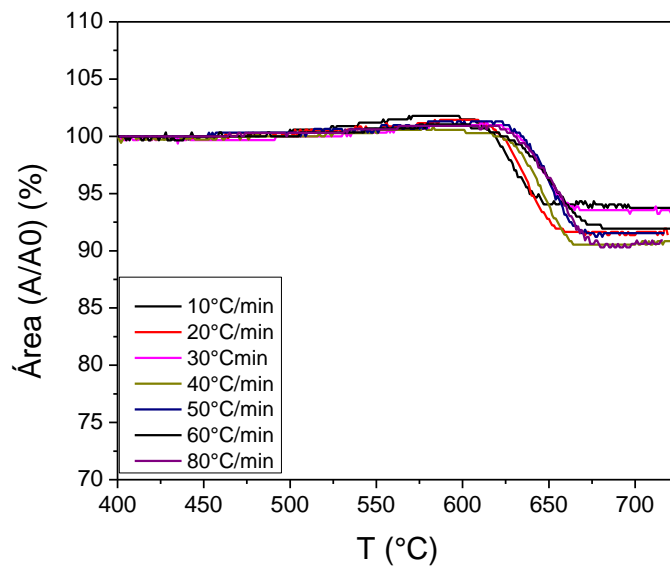
Aumentando-se ainda mais a temperatura ocorre um amolecimento do vidro que flui até a fusão, detectada pelo microscópio de aquecimento em temperaturas de 989, 976 e  $1004^\circ\text{C}$  para os pós com tamanho de partícula de 43, 33 e  $3\mu\text{m}$ , respectivamente.

A fim de obter os melhores parâmetros de densificação os três tamanhos de pós foram submetidos a diferentes tratamentos térmicos no microscópio de aquecimento (HSM) desde a temperatura ambiente até  $1200^\circ\text{C}$  à diferentes taxas (10, 20, 30, 40, 50, 60, e  $80^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

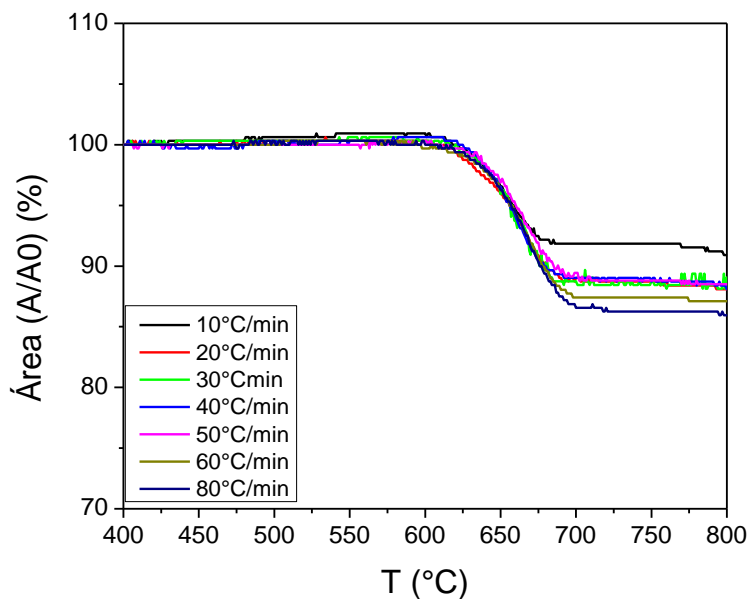
As Figura 5.38 a Figura 5.40 mostram as áreas relativas de cada taxa para o vidro BL0 extraídas por HSM a partir da variação da área em função da temperatura de cada amostra.



**Figura 5.38.** Curvas de HSM, em função da temperatura para as diferentes taxas de aquecimento, para o tamanho médio das partículas de 43µm.



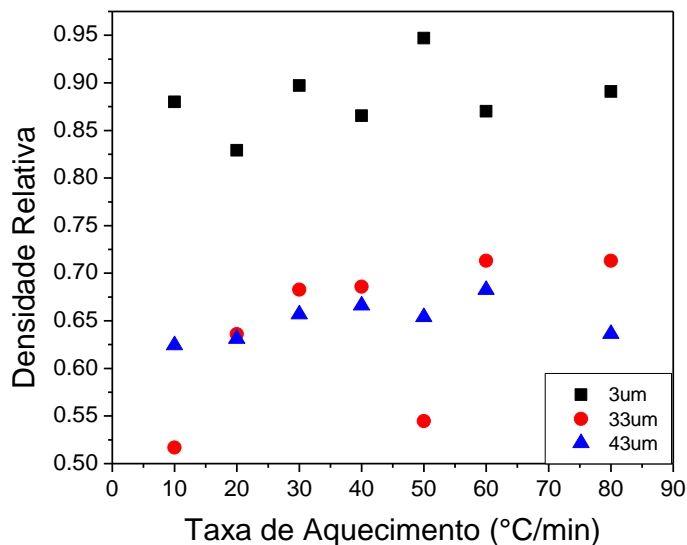
**Figura 5.39.** Curvas de HSM, em função da temperatura para as diferentes taxas de aquecimento, para o tamanho médio das partículas de 33µm.



**Figura 5.40.** Curvas de HSM, em função da temperatura para as diferentes taxas de aquecimento, para o tamanho médio das partículas de  $3\mu\text{m}$ .

Considerando os resultados obtidos por HSM, foi possível observar que os diferentes tamanhos de partícula não apresentaram a mesma sinterabilidade, como já comparado pela taxa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Portanto, como esperado, a retração da amostra aumentou com a diminuição do tamanho das partículas. Para o pó de tamanho médio de partículas maior ( $\sim 43\mu\text{m}$ ), a retração real foi de 2% na taxa de aquecimento de  $50^\circ\text{C}/\text{min}$ , enquanto que, para o menor tamanho,  $\sim 3\mu\text{m}$ , foi de aproximadamente 14% a  $80^\circ\text{C}/\text{min}$ . Em contraste, a maior retração da amostra ocorreu para diferentes taxas de aquecimento para cada tamanho de partícula. Para o tamanho médio de 3 e  $33\mu\text{m}$ , ocorreu para  $80^\circ\text{C}/\text{min}$ , atingindo o máximo de 14% e 10%, respectivamente. Essa diferença é explicada pelo efeito do tamanho de partícula no processo de sinterização, pois a força motriz para densificação é a redução na área superficial, ou seja, quanto maior a área de superfície inicial, maior a força motriz [106]. Os dados de densificação são consistentes com os valores obtidos para as densidades ( $3\mu\text{m} > 33\mu\text{m} > 43\mu\text{m}$ ), como pode ser visto na Figura 5.41, que mostra as densidades relativas dos pós em função da taxa

de aquecimento. Nessa figura os dados foram obtidos pela razão entre a densidade do material sinterizado e a do vidro de origem. As amostras utilizadas para as medidas de densidade foram obtidas pelo mesmo procedimento, mas para garantir o fim da sinterização, paramos a preparação da amostra  $\sim 30$  °C acima de  $T_{MS}$ .



**Figura 5.41.** Comparação das densidades relativas em função da taxa de aquecimento para as amostras de tamanho médio de partícula de 3, 33 e 43  $\mu\text{m}$ .

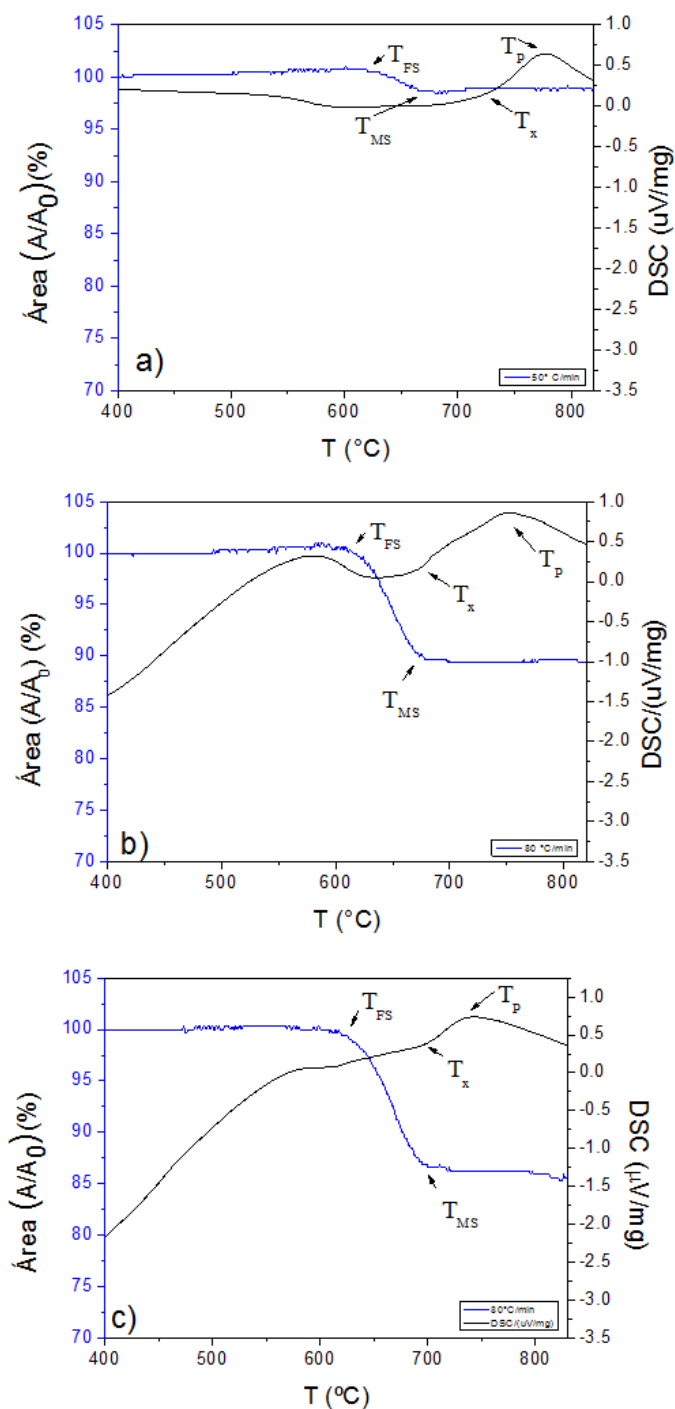
O mesmo procedimento das amostras utilizados para densidade foi realizado para verificação da microestrutura e testes de bioatividade in vitro utilizando solução de fluido corporal simulado (SBF-K9).

Para os testes de microdureza Vickers, não foi possível realizar medidas nas amostras de 43 $\mu\text{m}$  pois as mesmas fragmentaram-se no momento da realização das medidas, bem como as amostras de 33 $\mu\text{m}$  que apesar de não fragmentarem não densificaram suficientemente para permitir observar com clareza as indentações, as quais só foram verificadas para amostras com tamanho médio de partícula igual de 3 $\mu\text{m}$ . Valores estes que são mostrados abaixo:

**Tabela 5.6.** Microdureza Vickers (GPa) para o vidro BL0 em pó com tamanho médio das partículas de 3 $\mu$ m tratado em diferentes taxas de aquecimento.

		<b>Microdureza (GPa) <math>\pm</math> erro (GPa)</b>	
	<b>Vidro BL0</b>	3,86	0,15
3 $\mu$ m	<b>10°C/min</b>	0,44	0,05
	<b>40°C/min</b>	0,46	0,03
	<b>20°C/min</b>	1,19	0,10
	<b>50°C/min</b>	1,37	0,30
	<b>60°C/min</b>	0,48	0,04
	<b>80°C/min</b>	1,40	0,14

A Figura 5.42 mostra as melhores curvas obtidas pela técnica de HSM comparada com DSC, para as taxas de 50, 80 e 80 °C/min para cada tamanho médio de partícula obtido (43, 33 e 3 $\mu$ m, respectivamente). Estas foram as taxas de aquecimento que apresentaram a melhor retração das amostras para cada tamanho de partícula estudado. Também é possível observar a partir da Figura 5.42 a porcentagem de redução de área e a diferença entre  $T_x$  e  $T_{Ms}$ .



**Figura 5.42.** Curvas de DSC e HSM em função da temperatura para os tamanhos médios de partícula de a) 43, b) 33 e c) 3µm, nas taxas de 50, 80 e 80°C/min, respectivamente. Em que T<sub>x</sub>, T<sub>p</sub>, T<sub>FS</sub>, T<sub>MS</sub> são as temperaturas de início de cristalização, de pico de cristalização, de início de sinterização e de máxima sinterização, respectivamente.

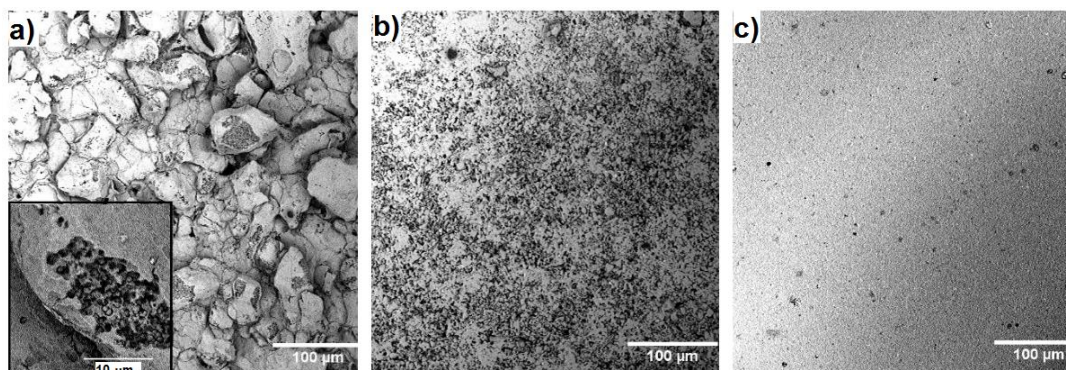
Os valores de  $T_{FS}$  (Temperatura de início de sinterização),  $T_{MS}$  (Temperatura de máxima de sinterização),  $T_g$  (Temperatura de transição vítrea),  $T_X$  (Temperatura de início de cristalização),  $T_P$  (Temperatura de pico de cristalização) e as áreas relativas ( $A/A_0$ ), extraídos da Figura 5.42, são apresentados na Tabela 5.7.

**Tabela 5.7.** Parâmetros térmicos ( $T_g$ ,  $T_X$  e  $T_P$ ) e de sinterização ( $T_{FS}$ ,  $T_{MS}$ ), obtidos por DSC e HSM, para os tamanhos médios de partícula de 43, 33 e 3  $\mu\text{m}$ , nas taxas de 50, 80 e 80°C/min, respectivamente.

	Taxa (°C/min)	$T_g(\pm 3)$	$T_X(\pm 3)$	$T_P(\pm 2)$	$T_{FS}(\pm 3)$	$T_{MS}(\pm 3)$	$A/A_0(\pm 0,02)$
<b>43 <math>\mu\text{m}</math></b>	50	535	705	760	622	676	0,98
<b>33 <math>\mu\text{m}</math></b>	80	572	666	754	630	676	0,90
<b>3 <math>\mu\text{m}</math></b>	80	575	701	743	637	693	0,86

Como observado na Tabela 5.7, a temperatura de máxima sinterização ( $T_{MS}$ ) é menor que  $T_X$ . Dessa forma, embora a cristalização seja volumétrica a cristalização influencia na sinterização, barrando a mesma, interrompendo o processo de densificação. Uma vez que os processos são concorrentes, uma diferença maior entre  $T_X$  e  $T_{MS}$  pode levar a uma maior densificação. Podemos atribuir ao fato do aumento da viscosidade efetiva, ou seja, da mistura vidro residual + cristais no volume.

Dessa forma, as amostras de maior retração de área de cada tamanho médio de pó foram observadas em microscopia eletrônica de varredura, as imagens obtidas podem ser observadas na Figura 5.43.



**Figura 5.43.** Imagens de MEV obtidas para as amostras de maior retração de área para os tamanhos médios de partícula de a) 43µm b) 33µm e c) 3µm.

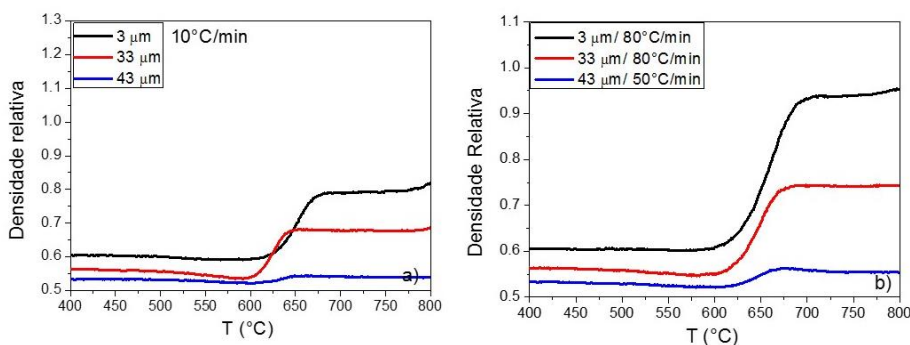
A partir da Figura 5.43 podemos perceber que o tamanho e a quantidade de poros diminuíram com a diminuição do tamanho médio de partícula. Isso é um fator que está em acordo com a retração de área demonstrada pelos gráficos de HSM. Dessa forma as amostras de menor tamanho médio de partícula apresentaram maior retração de área, maiores densidades e menor número e tamanho de poros.

A fim de avaliar a densificação de uma forma mais direta, baseado no trabalho de Pascual, Durán & Prado *et al.* [107] foi realizado um estudo a partir da variação da área e altura de cada amostra em função da temperatura, determinadas pelo software do HSM. A partir disso foi obtido a densidade relativa ( $\rho_r$ ) das amostras prensadas a verde (relativa a amostra vítrea em *bulk*):

$$\rho_r = \frac{h_r}{A_r^2} \rho_0 \quad (5.3)$$

Em que  $h_r$  é a altura da amostra em uma temperatura qualquer ou tempo, em relação à altura inicial ( $h/h_0$ ),  $A_r$  é a área da amostra em uma temperatura qualquer ou tempo, relativa à área inicial ( $A/A_0$ ), e  $\rho_0$  é a densidade do compacto a verde em relação à densidade do vidro em *bulk* ( $\rho/\rho_g$ ).

Na Figura 44 são apresentadas as curvas de densidade relativa em função da temperatura (°C) para cada pó obtido, nas condições de a) 10°C/min e também para as melhores condições de cada tamanho de partícula.



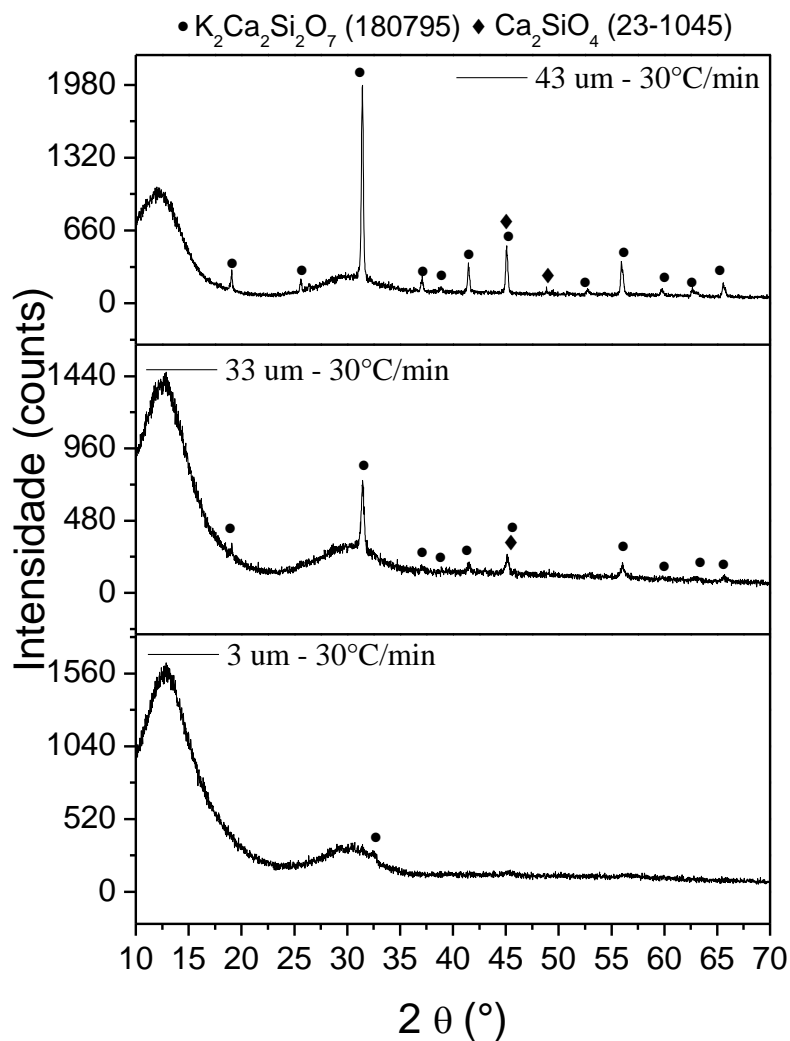


**Figura 5.44.** Densidade relativa em função da temperatura para diferentes taxas de aquecimento. a) 10°C/min b) 50°C/min, 80°C/min e 80°C/min, para os tamanhos médios de partícula de ~43, 33 e 3  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

Podemos observar que independente da taxa de aquecimento, a densidade relativa aumentou com a diminuição do tamanho de partícula. Além disso, a densidade relativa a verde também é maior para tamanho de partícula menor, com densidades de 0,53, 0,56 e 0,60 para os tamanhos de ~43, 33 e 3  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Com isso, comparando a densificação entre os diferentes tamanhos de partícula para a taxa de 10°C/min (Figura 5.44-a), o tamanho de partícula de ~3  $\mu\text{m}$  apresentou a melhor densidade relativa (0,78) na temperatura de máxima sinterização ( $T_{MS}$ ). Isso ocorre, pois uma maior densidade inicial, significa que a compactação reduz a porosidade e facilita a sinterização por fluxo viscoso, uma vez que quanto mais denso for o corpo de prova a verde, menor volume de poros serão eliminados no processo [61,108]; e então a sinterização é interrompida com o surgimento do primeiro pico de cristalização (Figura 5.33), caracterizando-se assim uma sinterização por fluxo viscoso com cristalização concorrente.

Apesar do aumento da densidade relativa com a diminuição do tamanho de partícula, como pode-se observar da Figura 44-a para a taxa de aquecimento de 10°C/min a densidade aumenta muito pouco (0,54, 0,67 e 0,78 para os tamanhos de ~43, 33 e 3  $\mu\text{m}$ , respectivamente). Porém, na Figura 44-b, a densidade aumentou significativamente, considerando o tamanho de partícula mais fino, para 0,92, ou seja, 0,3 acima da densidade relativa inicial. Apesar dos maiores valores de densidade relativa, devemos levar em consideração um erro associado a eles, em especial aos de saturação, que é onde ocorre a densificação final, os quais atingiram valores um pouco maiores que 1, devido ao fato que estamos assumindo uma densidade constante no material, ignorando os efeitos da cristalização sob os valores da densidade final [57].

Para se verificar quais eram as fases formadas nas amostras obtidas da sinterização dos três diferentes tamanhos de pó, foi realizado difração de raios X, cujos resultados são mostrados na Figura 5.45.



**Figura 5.45.** Difratomogramas de raios X obtidos para as amostras de maior retração de área para os tamanhos médios de partícula de a) 43 b) 33 e c) 3μm.

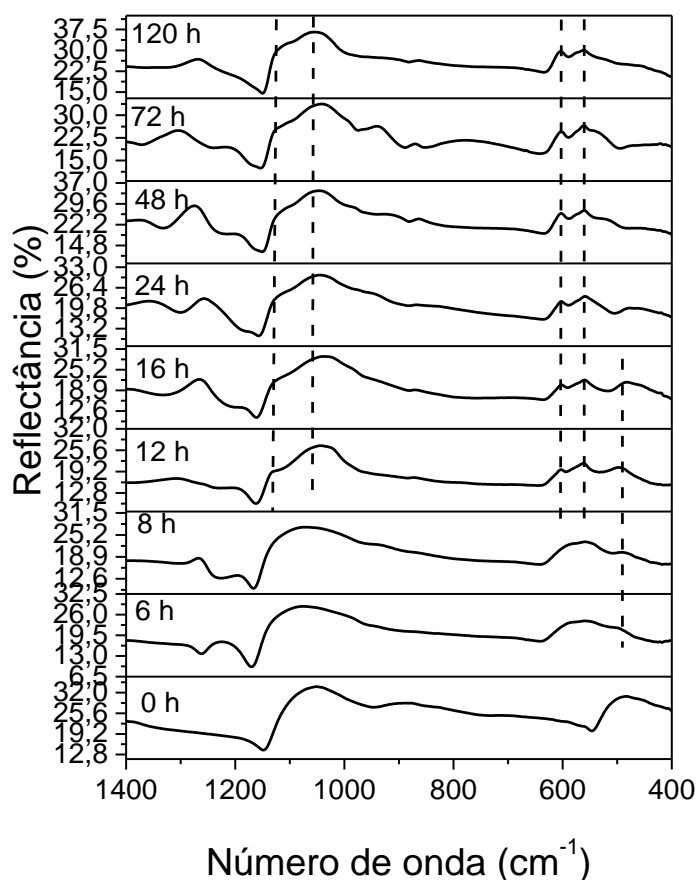
Podemos observar a partir do DRX que as partículas mais grossas apresentaram picos de cristalização mais intensos e definidos, ao contrário do pó mais fino (~3μm), que apresenta um halo amorfo bem definido. A obtenção de amostras amorfas pode estar relacionada à temperatura ou tempo de tratamento térmico, interrompendo a cristalização após a sinterização. Isso talvez tenha sido o fator determinante para a que a sinterização ocorresse nas

partículas mais finas. Como já foi mostrado na Figura 5.43, nas imagens de MEV, para as amostras sinterizadas comparando os diferentes tamanhos de partícula, pode ser observado que os grânulos do pó de  $\sim 43\mu\text{m}$  não sinterizaram e estão bem definidos, e é possível observar cristais no interior dos grânulos, isso aumenta a viscosidade efetiva do material, impedindo a sinterização por fluxo viscoso.

Baseado na Figura 5.38 como apenas o pó  $43\mu\text{m}$  não expandiu em temperaturas acima de  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , e apresentou um segundo patamar de sinterização, mostrando dessa forma que o vidro flui acima de  $850\text{ }^\circ\text{C}$ . também foi realizado um teste de sinterização na taxa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  até a temperatura de  $870^\circ\text{C}$  por 60 min, onde ocorre o início da segunda retração, antes que ocorra a deformação da amostra, essas amostras foram preparadas e usadas para testes de densidade, dureza, módulo elástico e resistência á flexão.

## 5.9 Testes de Bioatividade *in vitro*

Os testes de bioatividade foram realizados a fim de verificar o tempo necessário para o início da cristalização de hidroxicarbonato apatita (HCA) na superfície das amostras vítreas e parcialmente cristalizadas. Dessa forma, depois dos tratamentos térmicos, as amostras foram desbastadas em lixas de  $400\ \mu\text{m}$  e após diferentes tempos de exposição em SBF-K9, as transformações superficiais foram acompanhadas por FTIR; onde os picos de maior interesse são os de  $560$  e  $602\ \text{cm}^{-1}$ , que correspondem à ligação P-O, que atestam a presença de HCA cristalina. Os testes foram realizados para tempos de exposição ao SBF variando de 0 a 120 horas para o vidro BL0 como mostrado na Figura 5.46.



**Figura 5.46.** Espectros de FTIR para amostras do vidro BL0, quando expostas à solução de SBF-K9 durante períodos variando entre 0 e 120 h.

Os espectros de FTIR mostram a evolução das reações superficiais em função do tempo para o vidro BL0. Como pode ser observado, a sequência de transformações superficiais na Figura 5.46 segue os principais estágios para a formação da HCA propostos por Hench [11] e comprovados por Peitl et al. [14] (sequências descritas no item 2.2). Dessa forma, o modo vibracional natural da superfície antes de ser submetida à reação (0h de exposição ao SBF) é alterado em função do tempo de exposição à solução de SBF-K9.

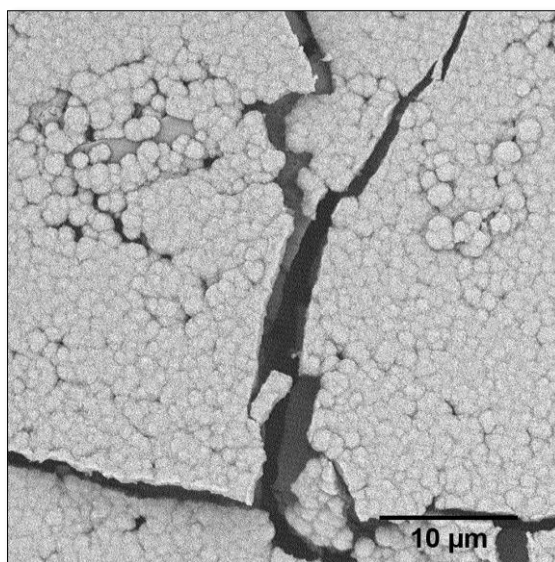
Após apenas 12 h, já pode ser observado, a formação de uma camada rica em sílica gel. A existência da camada rica em SiO<sub>2</sub> é confirmada pelo duplo pico de estiramento da ligação Si-O-Si a aproximadamente 1120 e 1050 cm<sup>-1</sup>,

bem como o estreitamento do pico correspondente à ligação Si-O-Si a  $470\text{ cm}^{-1}$ .

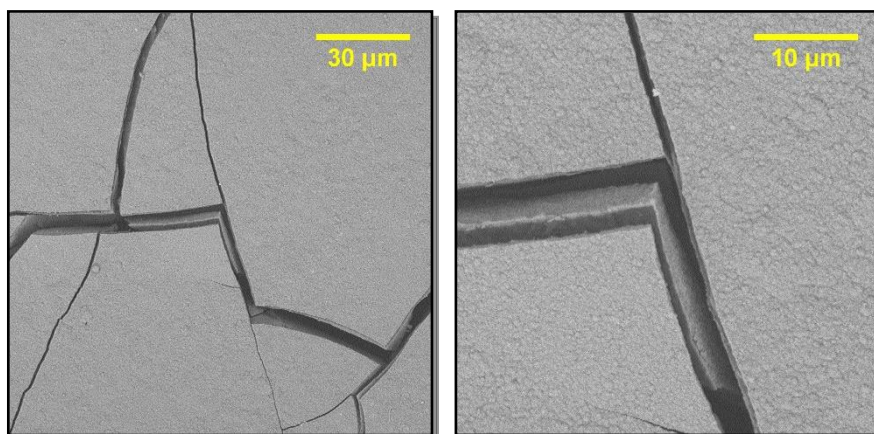
Para este mesmo tempo de exposição ao SBF-K9 (12h) já é possível também observar que a camada rica em fosfato de cálcio ( $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ ) amorfo começa a precipitar. A precipitação do fosfato de cálcio amorfo é caracterizada por um pico largo a  $560\text{ cm}^{-1}$ , que se torna mais definida conforme o tempo de reação aumenta, sendo posteriormente dividido em dois modos de vibração, a  $602$  e  $560\text{ cm}^{-1}$ , relativos à ligação P-O e característicos da HCA, que indica o início da cristalização da camada de HCA.

O pico correspondente à ligação Si-O-Si a  $470\text{ cm}^{-1}$  indica a presença de uma pequena quantidade de sílica gel que ainda não foi totalmente coberta pela camada de Ca-P amorfo, no tempo de exposição de 24 h.

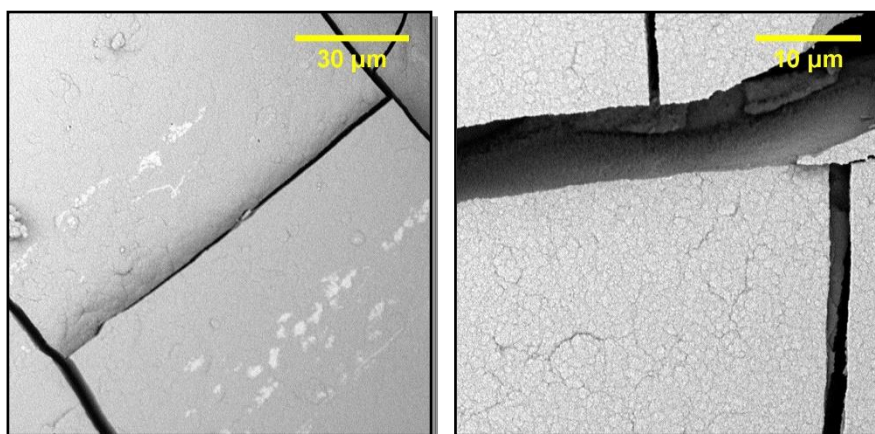
Nas Figura 5.47 a Figura 5.49 podemos observar imagens de MEV das amostras monolíticas do vidro BL0 após 12, 16 e 24 horas de exposição em solução de SBF, nas quais fica evidenciado a formação da camada de hidroxicarbonato apatita.



**Figura 5.47.** Imagens de MEV das amostras monolíticas do vidro BL0 após 12 horas de exposição em solução de SBF.



**Figura 5.48.** Imagens de MEV das amostras monolíticas do vidro BL0 após 16 horas de exposição em solução de SBF.

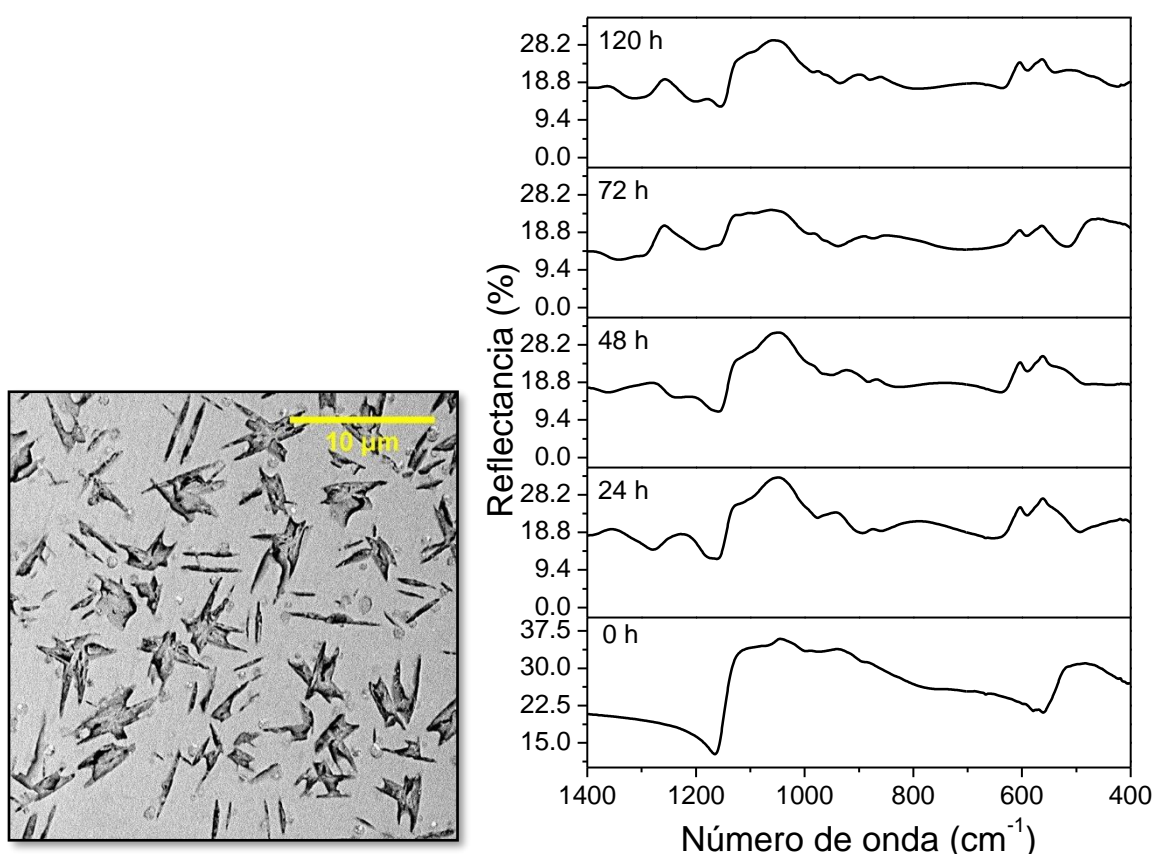


**Figura 5.49.** Imagens de MEV das amostras monolíticas do vidro BL0 após 24 horas de exposição em solução de SBF.

É notável também, que a camada de HCA eventualmente trincou e/ou destacou da superfície durante o ensaio ou após o processo de secagem da amostra, especialmente para amostras de maior tempo de exposição em solução de SBF-K9, esse comportamento pode sugerir que com o tempo de exposição do vidro à solução, as reações para a formação da camada de HCA vão ocorrendo e a mesma vai se tornando cada vez mais espessa. No entanto, devido as amostras estarem em constante agitação durante o ensaio, podem ter se destacado da superfície do vidro, fazendo com que uma nova camada de vidro seja exposta e abrindo espaço para que ocorra nova lixiviação da sua

superfície, ou a camada pode ter trincado durante a secagem para posterior análise.

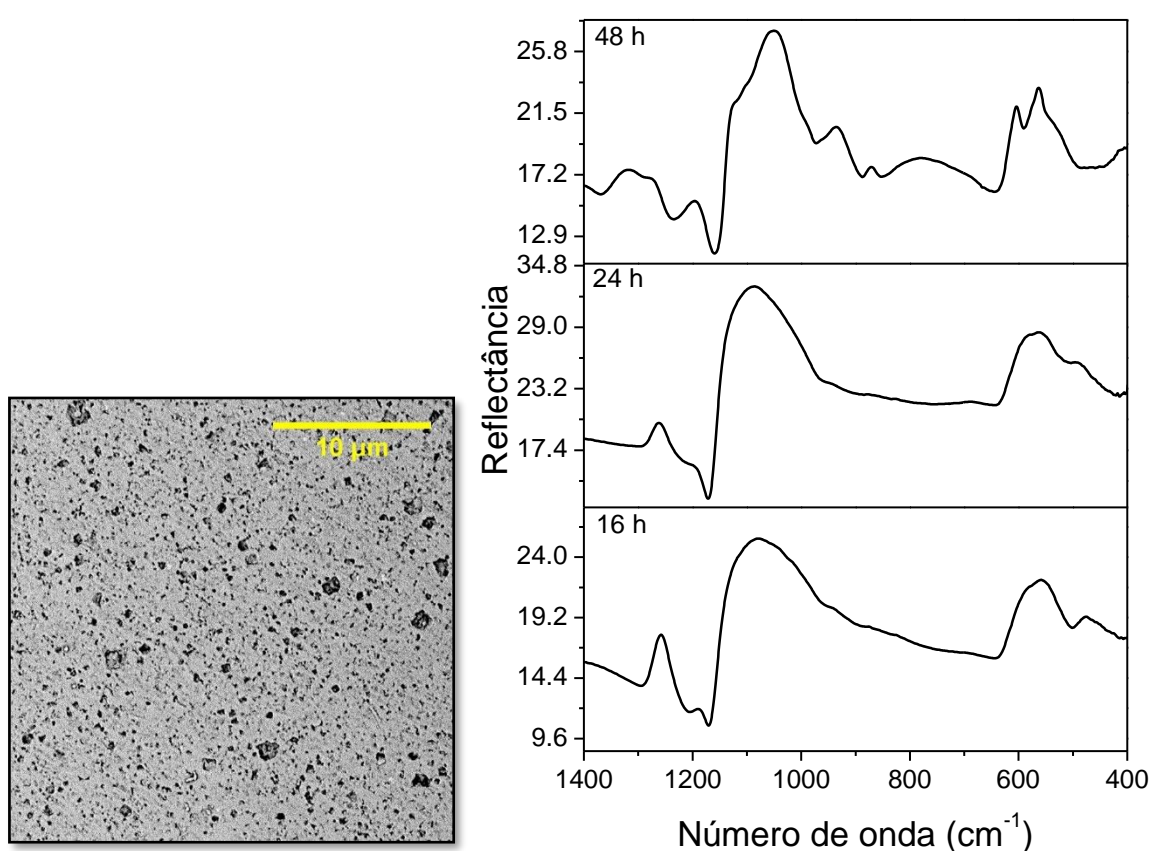
Os espectros de FTIR da Figura 5.50 mostram a evolução das reações superficiais em função do tempo para o vidro BL0 quando tratado isotermicamente na temperatura de 915 °C por duas horas.



**Figura 5.50.** Micrografia do vidro BL0 quando tratado a 915 °C por 2h, e seus respectivos espectros de FTIR quando as amostras foram expostas à solução de SBF durante períodos variando de 0 a 120h.

Podemos observar que para amostras tratadas a 915 °C por duas horas, com cristais de morfologia acicular, a partir de 24 horas de exposição ao SBF-K9 as vitrocerâmicas demonstraram ainda serem bioativas, Com comportamento semelhante ao do vidro, o que indica que esta composição pode tornar-se um bom candidato para aplicações biomédicas com alta sollicitação mecânica.

A Figura 5.51 mostra uma vitrocerâmica obtida a partir do vidro BL0 por meio de tratamento térmico duplo, com amostras nucleadas na temperatura de máxima nucleação de cristais, 570 °C, por um período de 6 horas, e posteriormente os cristais crescidos a uma temperatura de 900 °C, em seguida as amostras foram submetidas em solução de SBF por tempos entre 16 e 48 horas.



**Figura 5.51.** Micrografia do vidro BL0 quando submetidos a tratamentos térmicos duplos nas temperaturas 570°C por 6 h e posteriormente a 900 °C por 2h, e seus respectivos espectros de FTIR quando as amostras foram expostas à solução de SBF durante períodos variando de 16 a 48h.

Dessa forma, amostras obtidas por meio de tratamentos térmicos duplos de nucleação (570 °C – 6 h) e crescimento de cristais (900 °C – 2 h), só

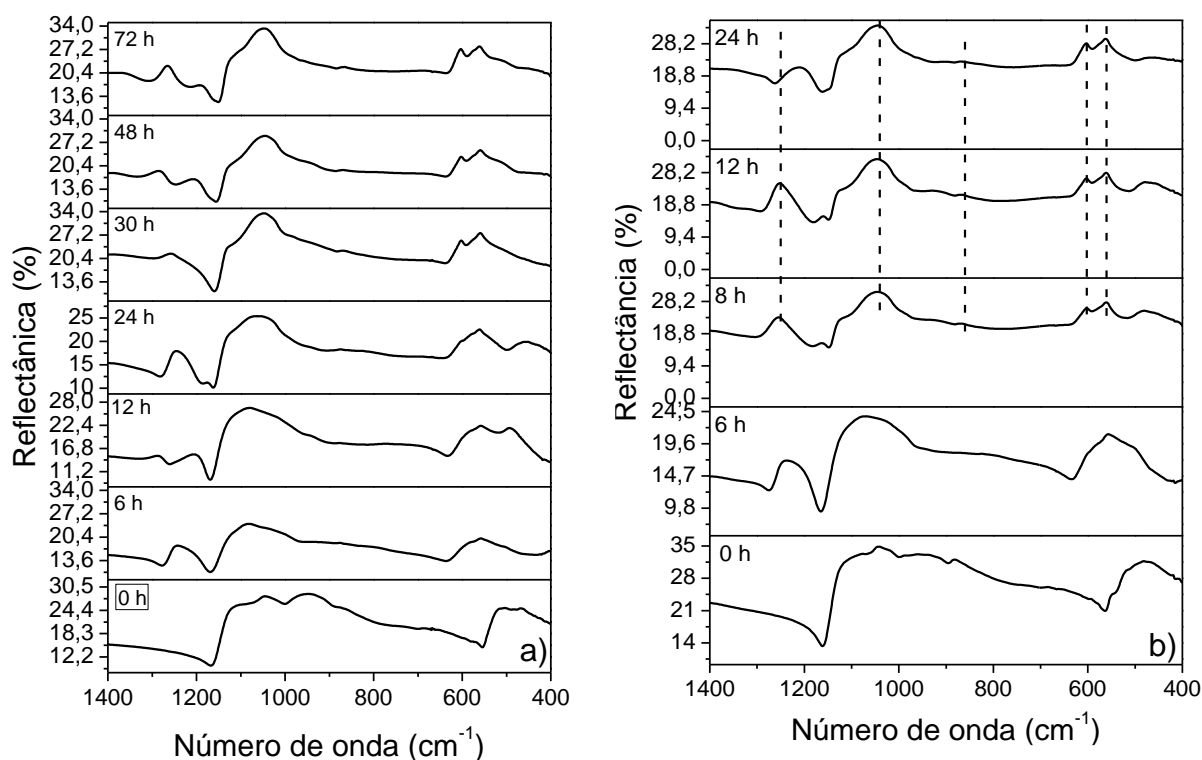


mostraram bioatividade a partir de 48 h de exposição à solução de SBF, como mostrado na Figura 5.51.

Tendo em vista a microestrutura observada na Figura 5.51 e sua interferência, diminuindo o nível de bioatividade. Com a obtenção de vitrocerâmicas em *bulk* pela Rota 2 (sem rampa de aquecimento) foi possível observar morfologia acicular apenas na temperatura de 900 °C em todos os tempos de tratamento, demonstrado que esta microestrutura é de certa forma “estável” nesta temperatura. Foi escolhida assim, a temperatura de 900°C a 60min para os testes de bioatividade. Dessa forma, para fins de comparação para a Rota 1 foi escolhida a mesma temperatura e o mesmo tempo de tratamento, tendo em vista que a morfologia não muda nesta rota de tratamento e a fração cristalizada permanece a mesma se considerarmos o erro.

Além disso, foram realizados testes de bioatividade nas amostras sinterizadas, e escolhidas as amostras para o pó com tamanho médio de partícula de 3 µm (taxa de aquecimento de 80°C/min), e as amostras sinterizadas a 870°C por 60 min com tamanho médio de partícula de 43 µm, na taxa de 10°C/min.

Como já explanado no início da discussão, foi possível observar a formação de uma camada de HCA na superfície da amostra vítrea a partir de tempos de exposição de 12 horas. Da mesma forma do que foi adotado para o vidro precursor, para as vitrocerâmicas, a avaliação da bioatividade foi realizada pela medida do tempo do início da formação da camada de HCA (hidroxicarbonato apatita) acompanhando a sua formação a partir dos espectros de FTIR. Na Figura 5.52 pode-se observar que a reação para as vitrocerâmicas em *bulk* tratadas a 900°C por 60 min com e sem rampa de aquecimento.



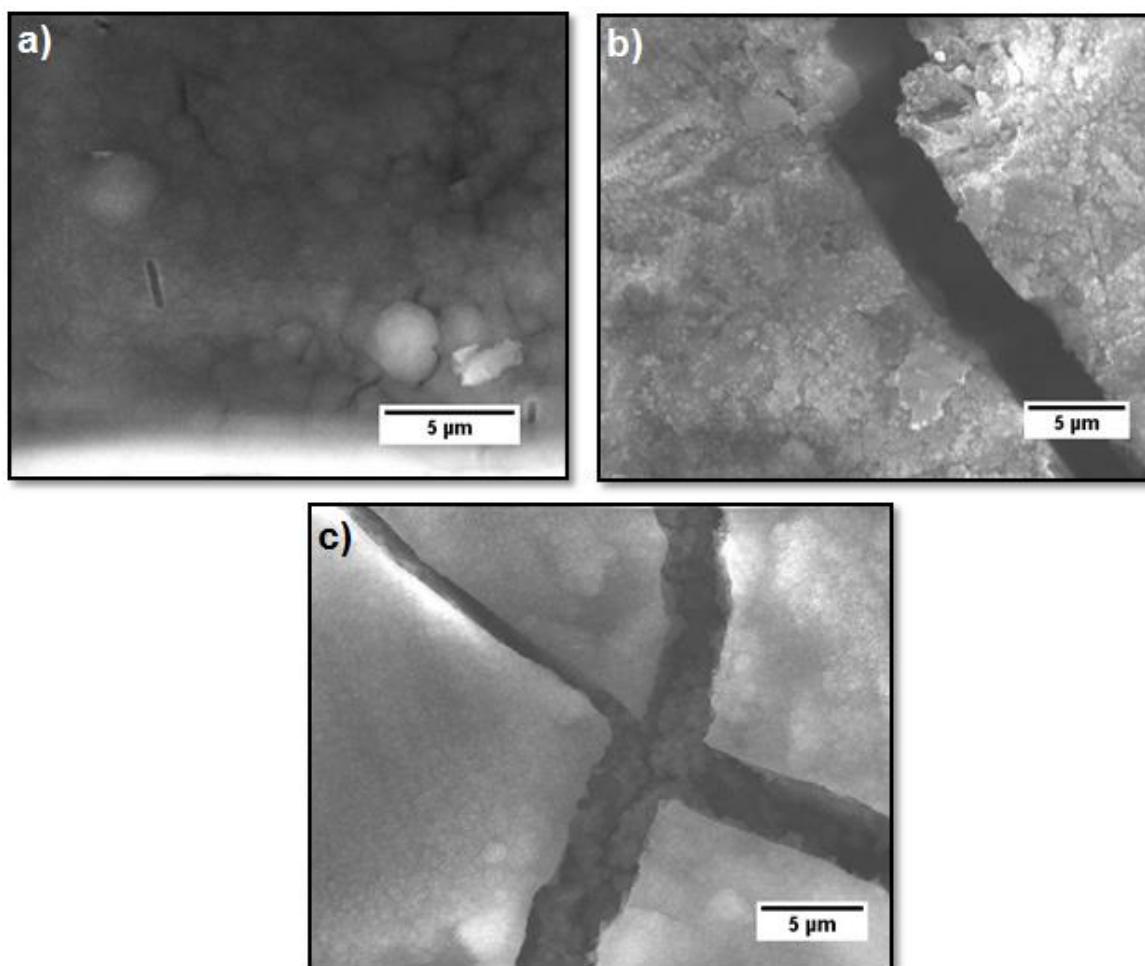
**Figura 5.52.** Espectros de FTIR para amostras vitrocerâmicas tratadas a 900°C por 60 min a) Rota 1 e b) Rota 2, as amostras foram expostas à solução de SBF durante períodos variados até o aparecimento da camada de hidroxicarbonato apatita.

Como a preparação das amostras foi realizada seguindo a norma ISO 10993:14 [63], variáveis como a morfologia, fração cristalizada e fase formada, foram adotadas como aquelas que possivelmente afetam a cinética das reações superficiais como sugerido por Peitl [16].

Da Figura 5.52, inicialmente podemos observar espectros levemente diferenciados daqueles do vidro, antes do ensaio de bioatividade (0h), pois as vitrocerâmica apresentam estruturas cristalinas que possuem diferentes modos de vibração na região do infravermelho quando comparado ao vidro, isso se dá devido ao novo arranjo cristalino [16].

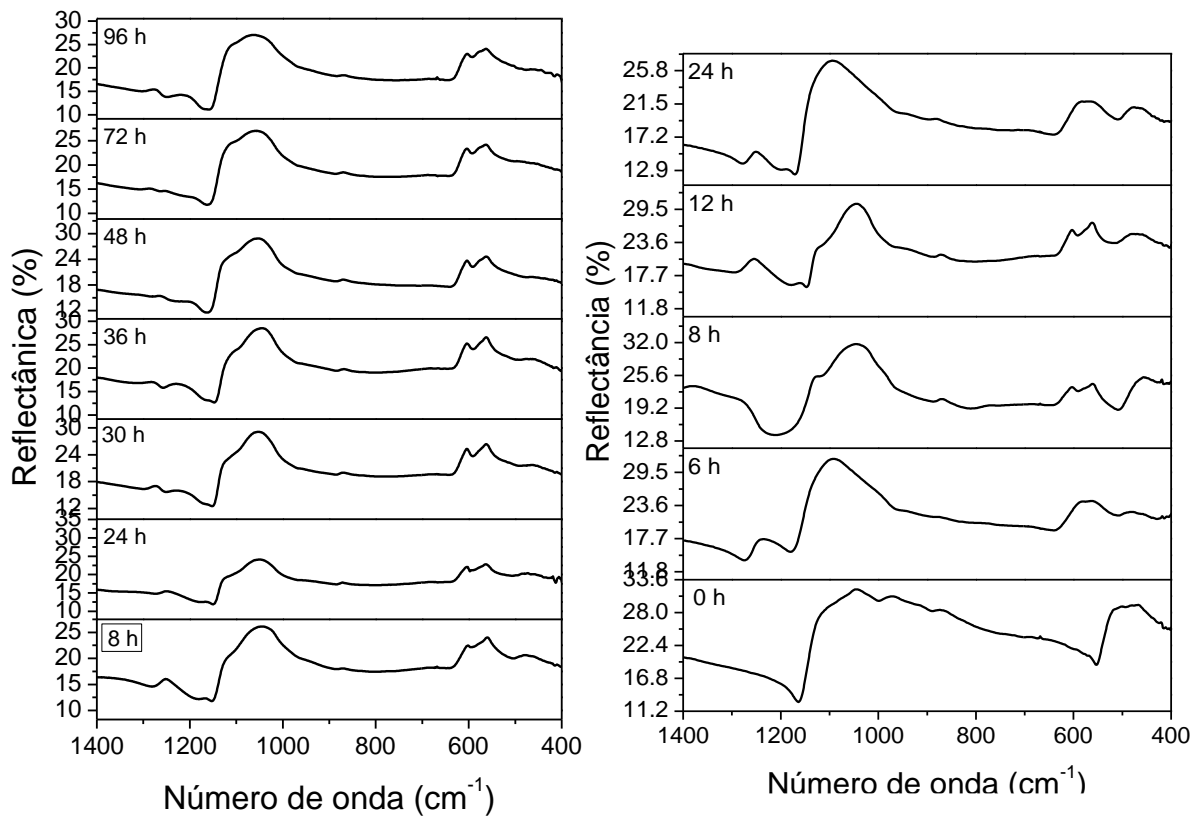
As vitrocerâmicas obtidas por meio da Rota 1 (com rampa de aquecimento até 900°C - 60min – cristais esféricos), mostrou o início da formação da camada de HCA a partir de 24h de exposição na solução de SBF,

já aquelas obtidas pela Rota 2 (sem rampa de aquecimento 900°C - 60min) e consequentemente com morfologia acicular, apresentaram uma bioatividade consideravelmente melhor, mesmo se comparado ao vidro, diminuindo o tempo de formação da camada de HCA em SBF para 8h como demonstrado nos espectros da Figura 5.52-b. O início da formação da camada de HCA foi verificado como dito anteriormente pelos picos de 560 e 602  $\text{cm}^{-1}$  que correspondem à ligação P-O, que atestam a presença de HCA cristalina. Na Figura abaixo podemos observar as micrografias de MEV para as vitrocerâmicas obtidas com e sem rampa de aquecimento, para o mesmo tempo de exposição na solução de SBF.



**Figura 5.53.** Micrografias MEV para amostras exposta na solução de SBF, tratadas pelas: a) Rota 1 – SBF durante 30 h b) Rota 2 – SBF durante 8h e c) Rota 3 – SBF durante 8h.

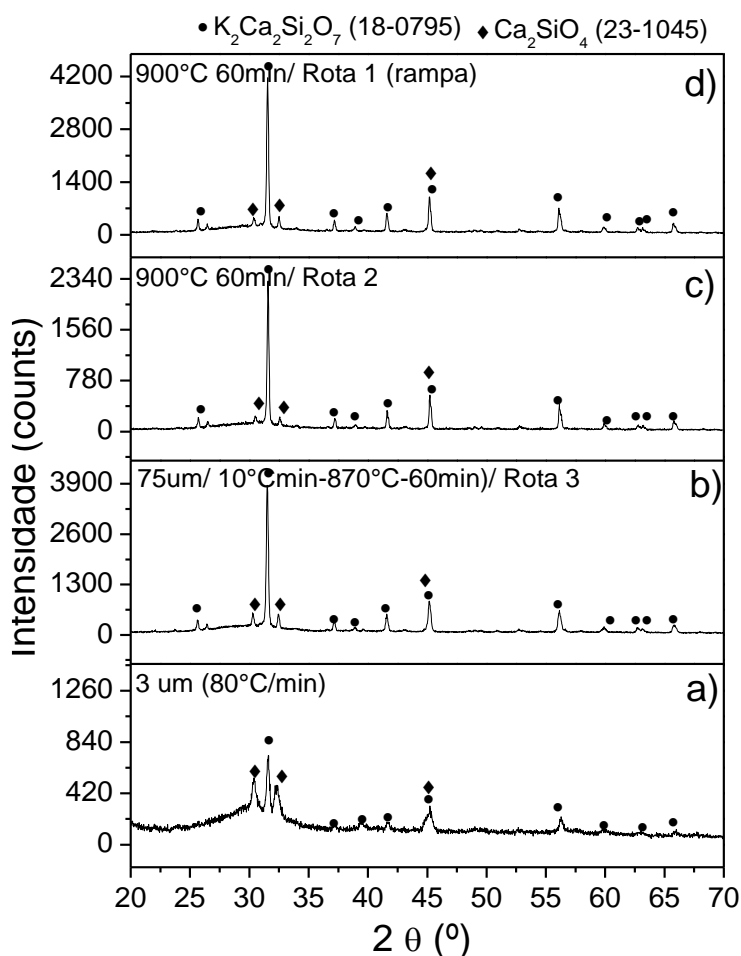
A Figura 5.53 evidencia a formação da camada de hidroxicarbonato apatita com uma típica morfologia de agregados esféricos, para as vitrocerâmicas obtidas. Também é possível observar a partir da Figura 5.53-a o aumento do tempo para a formação da camada de HCA, para a vitrocerâmica obtida pela Rota 1, ao contrário do observado nas vitrocerâmicas obtidas pela Rota 2 (com cristais aciculares) e Rota 3 (sinterização) em que o tempo de exposição para a formação da camada de HCA foi reduzido para 8 h, em ambos os casos.



**Figura 5.54.** Espectros de FTIR para amostras vitrocerâmicas sinterizadas de diferentes tamanhos médios de partícula a) 3 μm (80°C/min) e b) 43 μm (10°C/min -870°C - 60 min) as amostras foram expostas à solução de SBF durante períodos variados até o aparecimento da camada de hidroxicarbonato apatita.

Em relação às amostras sinterizadas, o tempo de exposição para a formação da camada de HCA foi menor, tanto para as amostras em pó ( $3\mu\text{m}$ - $80^\circ\text{C}/\text{min}$ ), quanto para as sinterizadas a  $870$  durante  $60$  min ( $75\mu\text{m}$ - $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ), onde os picos correspondentes à ligação de P-O indicam a formação da camada de HCA verificada a partir de  $8$  h de exposição à solução de SBF para ambas as amostras.

Para explicar a diferença no início da formação da camada de hidroxicarbonato apatita nas diferentes vitrocerâmicas, inicialmente, foi realizado um difratograma de raios X para cada tratamento, que constatou que há a formação das mesmas fases cristalinas como mostra a Figura 5.55 abaixo:



**Figura 5.55.** Difratogramas obtidos para as vitrocerâmicas sinterizadas e em bulk, advindas dos diferentes tratamentos térmicos: a)  $3\mu\text{m}$  ( $80^\circ\text{C}/\text{min}$ ) e b)  $43\mu\text{m}$  ( $10^\circ\text{C}/\text{min}$  -  $870^\circ\text{C}$  -  $60$  min) c)  $900^\circ\text{C}$  por  $60$

min sem rampa de aquecimento e d) 900°C por 60 min com rampa de aquecimento.

A partir da Figura 5.55 fica evidenciado que independente do tratamento térmico há a formação das mesmas fases cristalinas observadas para os tratamentos isotérmicos entre 660 e 900 °C, como já foi mostrado na Figura 5.24. Em que a fase cristalina principal identificada foi o  $K_2Ca_2Si_2O_7$  (JCPDS Card. n° 18-0795).

Como os valores de dureza para as amostras obtidas para o tamanho de partícula de 3  $\mu\text{m}$  (80°C/min) foi muito baixo, essas amostras foram descartadas e a partir daqui trabalhamos apenas com as três melhores: a sinterizada de tamanho de partícula de 43  $\mu\text{m}$  (10°C/min - 870°C - 60 min), e as em *bulk* tratadas a 900°C por 60 min pela Rota 1 (esferulitos) e pela Rota 2 (morfologia acicular).

Como observado a partir dos testes de bioatividade *in vitro* a cristalização diminuiu a cinética em um dos casos, mas não inibiu o desenvolvimento de uma camada de hidroxicarbonato apatita (HCA), quando comparamos as vitrocerâmicas da Rota 1 (esferulitos) com a Rota 2 (acicular). O tempo para início da cristalização da camada de HCA diminuiu quando comparado o vidro com a vitrocerâmica obtida pela Rota 2 com morfologia acicular, passando de 12 horas para 8 horas, porém para o caso das vitrocerâmicas com morfologia esferulítica (obtida pela Rota 1), o tempo para formação da camada de HCA foi aumentado para 24h.

Como podemos perceber, como reportado na literatura em alguns casos o processo de cristalização diminuiu significativamente a bioatividade do vidro, devendo assim ter o vidro precursor uma alta bioatividade para permitir a obtenção de biomateriais vitrocerâmicos através da cristalização direta [109,110]. Este caso pode ser relacionado com a morfologia obtida pela Rota 1 (esferulitos), que diminuiu a bioatividade quando comparado ao vidro precursor.

Porém ao analisarmos a Rota 2 (morfologia acicular) houve uma melhora na bioatividade com a cristalização quando comparado com o vidro precursor, o mesmo fato ocorreu com Peitl et al. [111] que mostraram ao contrário de outros vidros de composições relacionadas a cristalização do

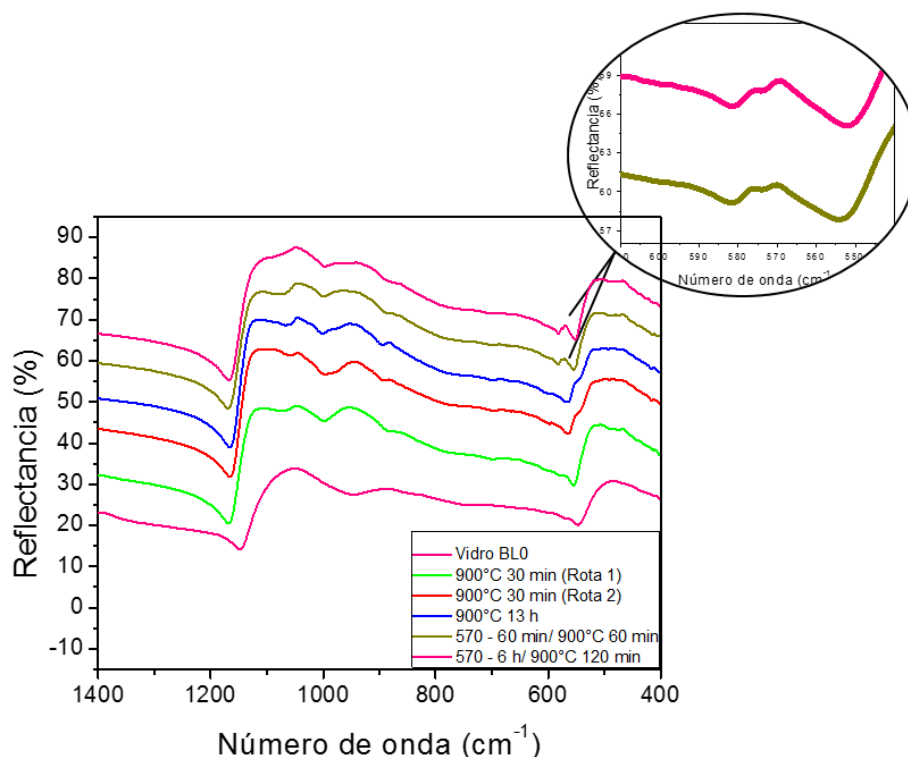
Bioglass® 45S5 manteve a sua bioatividade, num teste in vitro com SBF-K9, mesmo com uma cristalinidade de 100%, ocorrendo ainda a diminuição do tempo para formação da camada de HCA com o aumento da cristalinidade.

Para explicar essa diferença de bioatividade com as diferentes morfologias entre os casos esferulítica e acicular, consideramos o que foi citado por Peitl *et al.* [14] que afirmaram que o estado dos íons de fósforo afeta de forma significativa a bioatividade. Assim vitrocerâmicas contendo fases cristalinas semelhantes à apatita são menos reativas do aquelas em solução sólida, ou na fase vítrea residual, o que segundo os autores pode retardar o tempo para a formação da camada de HCA em até três vezes quando completamente cristalizado.

Dessa forma segundo Li *et al.* [110], devido as atrações eletrostáticas (forças de Coulomb), a superfície do vidro é carregada negativamente e dessa forma os íons de cálcio são atraídos acumulando na interface do vidro. Seguindo assim, para as demais etapas para a formação da camada de hidroxicarbonato apatita na superfície do vidro. Mas de acordo com os autores a cristalização pode dificultar a lixiviação de  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$ , no caso deste trabalho os íons de  $\text{K}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$ . Portanto, apenas a fase vítrea residual da vitrocerâmica pode promover a formação de apatita devido à sua superfície carregada negativamente. E assim as fases cristalinas de silicato de cálcio e apatita de sódio não podem estimular a formação de uma nova apatita na superfície. O mesmo fato foi confirmado por Kokubo [112] que afirma para o exemplo da vitrocerâmica A/W, que a formação da camada de HCA, não pode ser atribuída a fase cristalina de apatita, e somente a partir da matriz vítrea ou os íons de fosfato necessários para a formação da camada de HCA são fornecidos somente a partir do fluido corporal circundante.

Para verificar esse fato, como a partir das medidas de raio X, não foi possível verificar a formação de uma fase de apatita, provavelmente devido ao limite de detecção da técnica, foram realizadas medidas de espectroscopia Raman e de FTIR, nas amostras parcialmente cristalizadas obtidas pelas duas rotas de tratamento térmicos e da amostra sinterizada.

Dessa forma, a partir da Figura 5.56 podemos identificar três tipos de espectros de FTIR dependendo do tratamento térmico, e conseqüentemente dependendo da morfologia dos cristais.



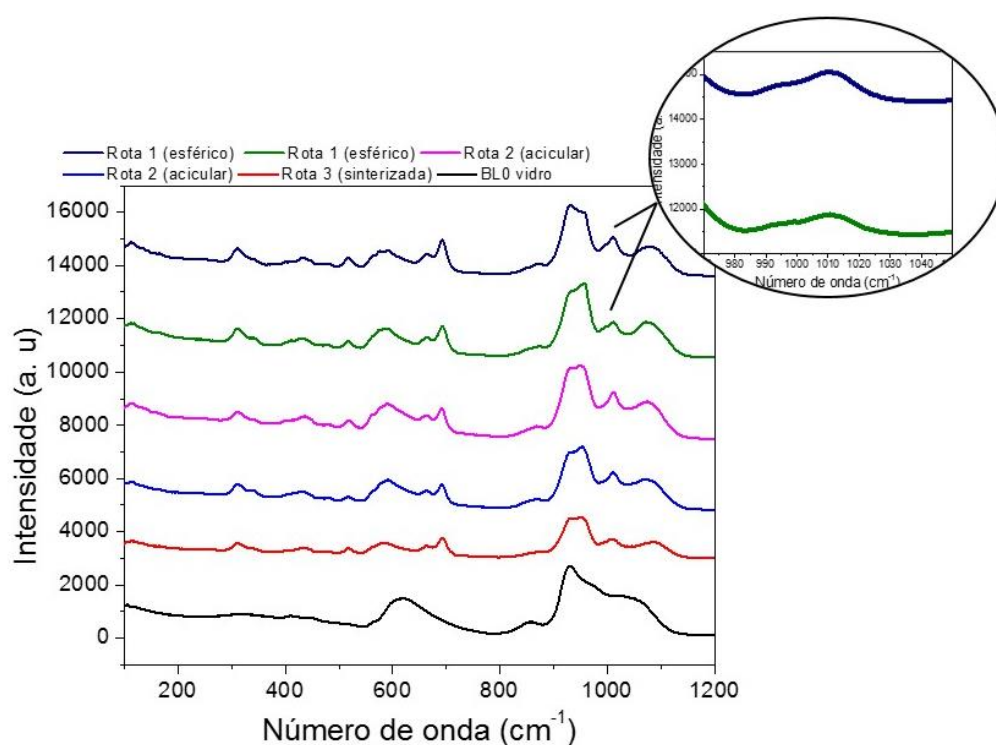
**Figura 5.56.** Espectros de FTIR à temperatura ambiente do vidro BL0 e das vitrocerâmicas investigadas em bulk, sem (cristais aciculares) e com tratamentos de nucleação e crescimento (esferulitos).

O primeiro espectro corresponde ao do vidro, o segundo tipo de espectro corresponde as amostras cristalizadas por meio da Rota 2, na qual foi possível obter morfologia acicular, e o terceiro tipo corresponde a amostras tratadas pela Rota 1 e amostras produzidas com tratamento duplo (nucleadas na temperatura de 570°C, que corresponde a temperatura onde ocorre a máxima taxa nucleação de cristais, e crescimento dos cristais a 900°C).

Na Figura 5.56 podemos observar uma banda larga a aproximadamente 520  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde ao modo de vibração de flexão da ligação Si-O-Si. Com a cristalização para amostras obtidas pela Rota 2, na qual a morfologia é acicular, ocorre a formação de uma banda, este pico é decomposto em mais uma banda localizada a aproximadamente 552  $\text{cm}^{-1}$ , na qual para as amostras nucleadas e para as cristalizadas pela Rota 1 (morfologia esférica) essa banda

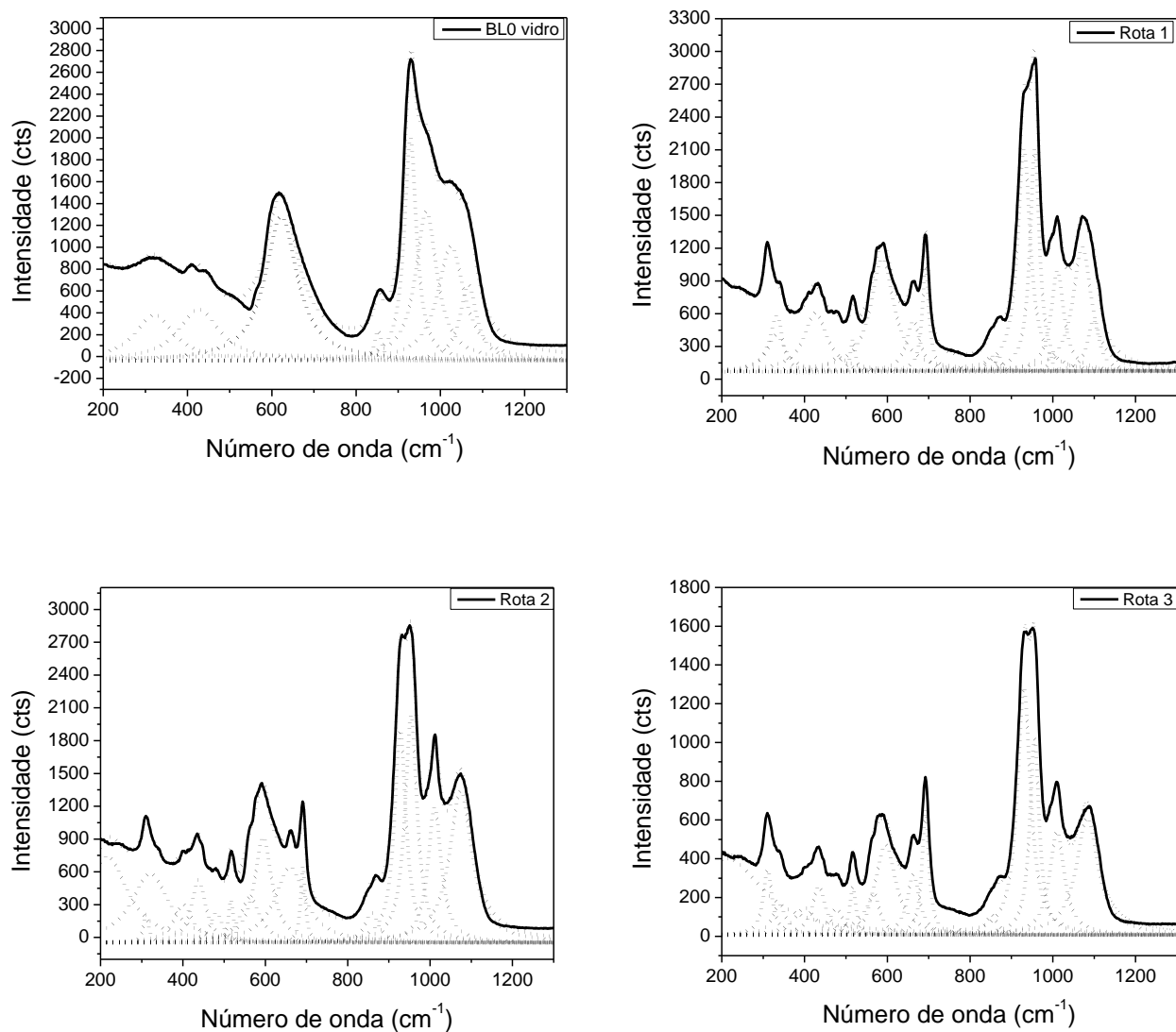


desaparece se decompondo em outros dois picos a 570 e 576  $\text{cm}^{-1}$ . Estes últimos picos então obtidos para as amostras com morfologia esférica estão associados a vibração da ligação de P-O, atribuída então a formação de uma fase cristalina a base de fosfato, como sugerido por Peitl *et al.* [14]. Essa fase só precipita em tratamentos térmicos específicos, na qual há tratamento de nucleação de cristais, e não estimula a formação de uma nova camada de apatita, quando imersa em solução de SBF [110]. Para confirmar essa hipótese amostras foram então analisadas por espectroscopia Raman, para o vidro e as vitrocerâmicas investigadas, na faixa de 100 a 1200  $\text{cm}^{-1}$ , que são apresentados na Figura 5.57.



**Figura 5.57.** Espectros Raman a temperatura ambiente do vidro BL0 e das vitrocerâmicas investigadas em bulk e sinterizadas, advindas dos diferentes tratamentos térmicos: Rotas 1, 2 e 3.

Da Figura 5.57 podemos observar que o espectro do vidro BL0 apresentou as bandas características da matriz vítrea de sílica. Os espectros Raman das vitrocerâmicas obtidas pelas três diferentes Rotas estudadas incluindo da amostra vítrea, foram decompostos usando função Lorentziana com auxílio do software Origin®; conforme pode ser visto na Figura 5.58.



**Figura 5.58.** Decomposição dos picos dos espectros de Raman a temperatura ambiente do vidro BL0 e das vitrocerâmicas investigadas sinterizada, advindas dos diferentes tratamentos térmicos: Rota 1, 2 e 3.

A decomposição dos picos de espectroscopia Raman, revelou que dentre as unidades estruturais  $Q^n$  presentes tanto no vidro quanto nas vitrocerâmicas, há as bandas atribuídas tanto à ligação P-O quanto ao Si-O.

Em baixas frequências as vibrações das ligações Si-O-Si nos dão informações geralmente associadas ao acoplamento de grupos tetraédricos de silicatos adjacentes, e relacionados as estruturas de anel presentes na rede

vítrea [113]. Assim, a banda a  $321\text{ cm}^{-1}$  indica o estiramento do cátion modificador de rede (Ca-O e K-O); a  $426\text{ cm}^{-1}$  caracteriza o estiramento simétrico de oxigênio de Si-O-Si ou deformação angular O-Si-O simétrica acoplado ao grupo  $\text{SiO}_4$ . Já a  $590\text{ cm}^{-1}$  corresponde as vibrações de Si-O-Si envolvendo o movimento do oxigênio perpendicular à linha Si...Si [114].

A região de frequência intermediária, correspondente ao movimento dos oxigênios ponteantes (BO, do inglês *bridging oxygens*) em unidades estruturais que contém oxigênios não-ponteante (NBO, do inglês *non-bridging oxygens*) [114,115]. Assim a banda  $622\text{ cm}^{-1}$  corresponde aos movimentos de flexão Si-O-Si em unidades  $\text{siQ}^2$  [116]. Ao comparar com as amostras cristalizadas esse pico se decompõe em dois, nas faixas de  $660 - 663$  e  $691 - 692\text{ cm}^{-1}$  que corresponde as ligações Si-O-Si em unidades  $\text{siQ}^2$  e  $\text{siQ}^1$ , respectivamente [117,118].

Em frequências superiores, a banda que é predominante entre  $800$  e  $1200\text{ cm}^{-1}$ , pode ser atribuída à sobreposição dos modos de estiramentos das espécies silicatos ( $\nu\text{Si-O}$ ) e ortofosfatos ( $\nu\text{P-O}$ ). Nessa faixa tem-se basicamente a presença de cinco picos, com exceção da vitrocerâmica obtida pela Rota 1, a qual apresenta seis. Em todas as amostras aparece uma banda na faixa  $852 - 858\text{ cm}^{-1}$ , que com base na literatura se refere ao estiramento simétrico da espécie  $\text{siQ}^0$  entre tetraedros [119,120], e nas vitrocerâmicas podemos observar que essa banda se decompõe em mais um pico que corresponde ao alongamento simétrico de unidades  $\text{siQ}^0$  na presença do modificador de rede [116].

A faixa de  $928 - 930\text{ cm}^{-1}$  indica o estiramento simétrico das unidades de  $\text{siQ}^2$  [116] e a de  $954$  a  $966$  corresponde ao estiramento e alongamento do grupo ortofosfato ( $\text{PO}_4$  - unidades  $\text{pQ}^0$ ), e do grupo  $\nu(\text{Si-O}^-)$  em unidades  $\text{siQ}^2$  [116,117].

A banda  $993\text{ cm}^{-1}$  só apareceu na amostra obtida pela Rota 1, e foi identificada como estiramento simétrico do grupo  $^0\text{O-P-O}^-$  do grupo  $\text{PO}_4^{3-}$  referente à uma fase de  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  [114–116,121]. As bandas entre  $1010$  e  $1025\text{ cm}^{-1}$  correspondem às vibrações mistas assimétricas de estiramento dos BO nas unidades de  $\text{siQ}^1$ ,  $\text{siQ}^2$ ,  $\text{siQ}^3$  e  $\text{siQ}^4$  [116]. O intervalo entre  $1066 - 1083$

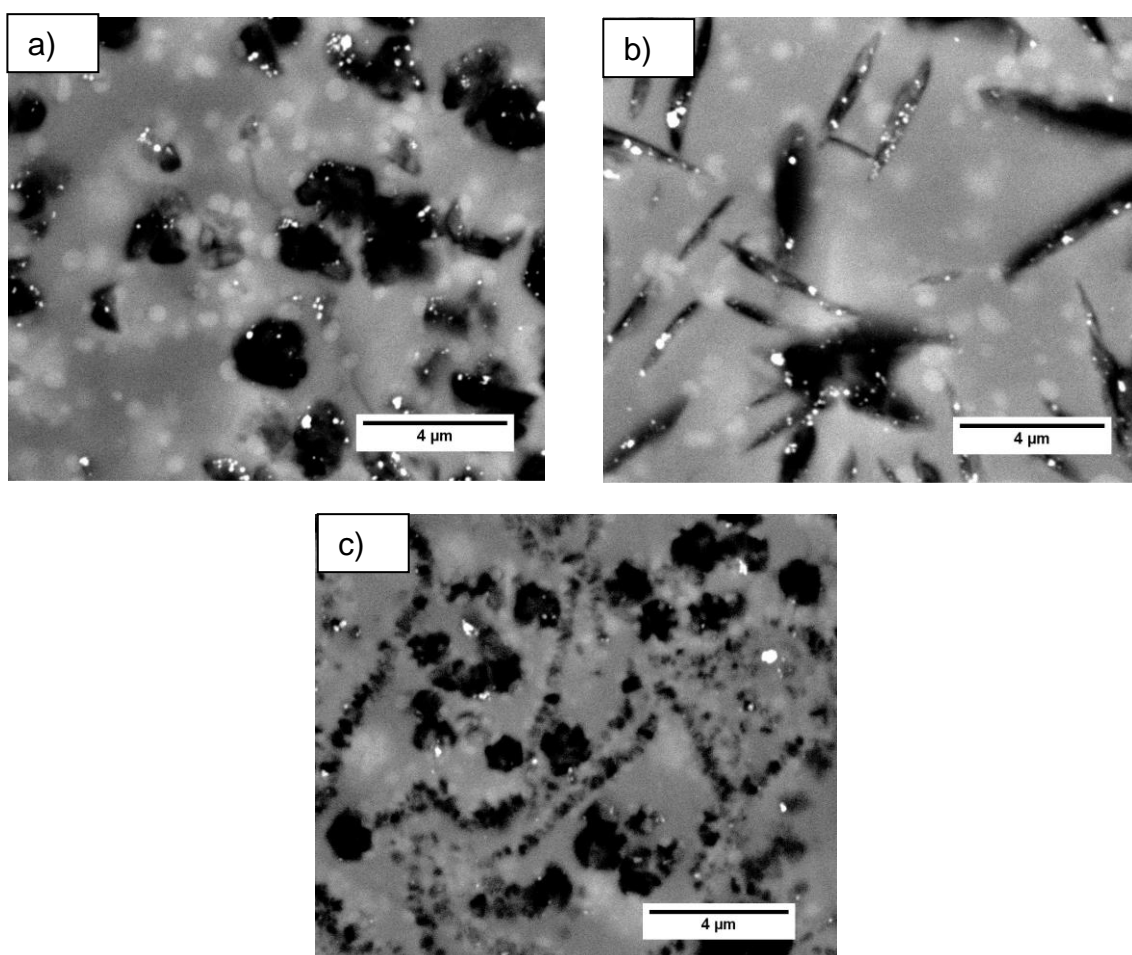
$\text{cm}^{-1}$  é atribuído aos modos vibracionais simétricos de alongamento de unidades  $\text{SiQ}^3$  [114].

Como elucidado, para as vitrocerâmicas obtidas pela Rota 1 (esferulitos), a presença da banda  $993 \text{ cm}^{-1}$  confirma então o aparecimento de uma fase cristalina de apatita devido a esse tratamento térmico, além das apresentadas pelos difratogramas de raios X ( $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  e  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ), que indica a possibilidade de que a diminuição da bioatividade está intimamente relacionada com a formação desta fase cristalina terciária de  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Ou seja, essa fase cristalizou aumentando o tempo para a formação da camada de hidroxicarbonato apatita nas vitrocerâmicas com morfologia esferulítica. E devido à ausência desta fase nas vitrocerâmicas que apresentaram morfologia acicular a formação da camada de HCA diminuiu de 12 h para 8 h, em comparação com o vidro precursor.

Já no caso das vitrocerâmicas sinterizadas, não foi detectada a formação da fase secundária de fósforo, talvez pela limitação da técnica. Assim, a diminuição do tempo para formação da camada de HCA com a exposição à solução de SBF, está intimamente relacionada as reações superficiais, pois essas são vitrocerâmicas porosas; e no caso da melhor vitrocerâmica obtida pela rota de sinterização, ela ainda apresenta uma porosidade de cerca de 5%, que aumenta a área superficial para as reações, acelerando assim o tempo para a formação da camada. Esse fato favorece a formação da camada de HCA diminuindo o tempo para 8 h em relação ao vidro, que foi de 12 h.

Essa melhora na bioatividade para as vitrocerâmicas sinterizadas (Rota 3) é corroborada pela literatura em que, composições de vidro bioativo mesoporosas possuem uma melhor capacidade de formação da camada de HCA *in vitro* em SBF, quando comparada com a mesma composição não mesoporosa, [122], e/ou materiais obtidos por meio de sol-gel [123–125], que aumenta o volume de poros, a densidade aparente e a área superficial, permitindo a troca iônica mais rápida e contribuindo para elevar a bioatividade e a degradabilidade do material [126,127].

Baseado no já exposto, para explicar a diferença das morfologias de acordo com a rota de tratamento, apesar de serem as mesmas fases cristalinas para as diferentes morfologias, baseou-se na hipótese de que ocorre uma separação de fases próximo a temperatura de nucleação para as vitrocerâmicas, como mostrado na Figura 5.59, que apresenta a morfologia dos cristais obtidos para as vitrocerâmicas obtidas pelas Rotas 1 (esféricos) e 2 (aciculares) e 3 (sinterizada). Nela podemos observar imagens de BSE (*backscattered-electron*– elétrons retroespalhados), que nos permite distinguir as diferenças de fases a partir das diferenças de composição química, especialmente com estruturas mais claras dispersas na fase vítrea residual, que nos dá um indicativo da separação de fases amorfas.



**Figura 5.59.** Micrografias MEV para amostras vitrocerâmicas tratadas termicamente a) Rota 1 (900 °C – 60 min) e b) Rota 2 (900 °C – 60 min) c) Rota 3 (870 °C – 60 min).

Essa separação de fase já foi relatada para o vidro de 45S5 Bioglass® [98,128,129] na qual, em tratamentos térmicos a ~570°C leva à uma separação de fases; nele uma fase é rica em sílica e a outra em fosfato, que são duas fases imiscíveis [98]. Dessa forma, outro fator a se considerar é que em vidros soda-cal-sílica em que a solubilidade do P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é baixa e a adição de porcentagens acima de ~1,5% em peso leva à separação de fases e à opacidade [130]. Assim, a separação de fases é esperada quando dois íons de alta valência, como Si<sup>4+</sup> e P<sup>5+</sup>, estão presentes simultaneamente em um vidro [131].

Assim, em um vidro silicato que ocorre a separação de fases a viscosidade é geralmente maior do que em um vidro homogêneo de mesma composição, pois a fase separada torna-se rica em sílica e tem alta viscosidade, dominando o comportamento do fluxo [98,132]. Assim a separação de fases atrelada com a necessidade de uma diminuição de energia superficial, devido a uma prévia nucleação, formam-se então cristais esféricos, tanto na Rota 1 quanto para a vitrocerâmica sinterizada. Já para o caso da Rota 2, passa-se rapidamente pela zona de nucleação como já demonstrado pelos experimentos de DSC High Speed (Figura 5.27), fazendo com que a viscosidade caia mais rapidamente, permitindo assim o crescimento de cristais com morfologia acicular.

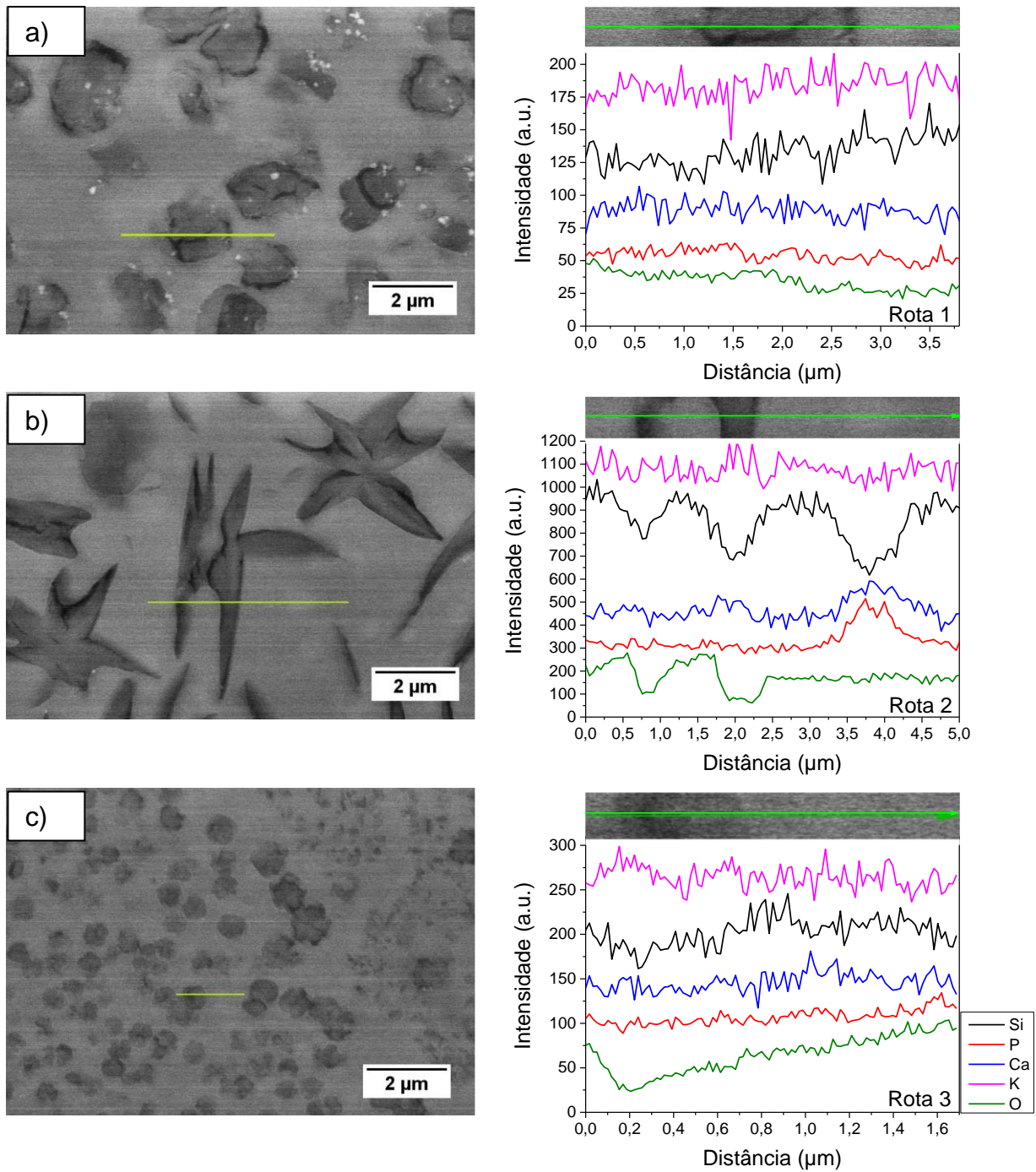
É importante observar que, a distribuição de fósforo muda a cristalização de um vidro, e conseqüentemente mudando o perfil de dissolução do próprio, afetando assim a distribuição dos sítios de ligação das proteínas e o tempo necessário para a formação da camada de HCA [14,129]. Assim, considerando a separação de fases, o maior tempo de formação da camada de HCA para a vitrocerâmica com morfologia esférica (Rota 1) em comparação o vidro precursor é explicado pelo fato que como mostrado por Hench e Andersson [133] há uma relação crítica da composição e a cinética para a ligação do material tanto *in vivo* quanto *in vitro*, em que o aumento de SiO<sub>2</sub> na composição pode reduzir os índices de bioatividade do material. No caso deste estudo, como já citado, a separação de fases proporciona um aumento de sílica na

fase vítrea residual corroborando para uma diminuição da bioatividade para a vitrocerâmica obtida pela Rota 1 (cristais esféricos).

Outro fato a ser considerado é o formato do cristal, que no caso da morfologia acicular aumenta a área superficial aumentando-se a bioatividade, considerando que a fase independente do fósforo é solúvel, ela contribui para que se tenha uma dissolução e um aumento na velocidade da reação, como mostrado por Moura et al. [134]. Por exemplo, no caso do Biosilicato®, em que mesmo com uma vitrocerâmica totalmente cristalizada, aumentou a taxa de dissolução em comparação ao vidro de origem, pois ocorre a troca de  $\text{Na}^+$  na superfície do vidro por  $\text{H}^+$  da solução, tendo em vista que o cristal é rico em Na comparado com a fase vítrea residual. Trazendo para o caso das vitrocerâmicas deste estudo obtidas pela Rota 2, devido a maior área superficial proveniente da morfologia acicular, catalisa a liberação dos íons de  $\text{Ca}^{2+}$  e a quebra das ligações Si –O–Si ocasionando a liberação de  $\text{Si}(\text{OH})_4$  [134].

Devemos considerar ainda que para as diferentes rotas de tratamento térmico, no início da cristalização, pode haver a existência de diferentes separações de fase (espinodal ou na forma de gotículas), que pode resultar em produtos finais com diferentes taxas de dissolução/ lixiviação iônica e conseqüentemente, taxas de formação da camada de HCA variadas [129].

A fim de obter informações sobre a distribuição química em diferentes regiões para as diferentes microestruturas, o perfil químico foi realizado por MEV-EDS, para cada melhor amostra, de cada uma das rotas adotadas neste trabalho. A análise indica a distribuição de todos os elementos na amostra, ao longo de uma linha, identificada em verde, da esquerda para a direita, nas micrografias juntamente com os espectros de EDS, na Figura 5.60.



**Figura 5.60.** Micrografias MEV-EDS para amostras vitrocerâmicas tratadas termicamente a) Rota 1 (900 °C – 60 min) e b) Rota 2 (900 °C – 60 min) c) Rota 3 (870 °C – 60 min), a análise do perfil químico de cada amostra é marcado por uma linha verde.



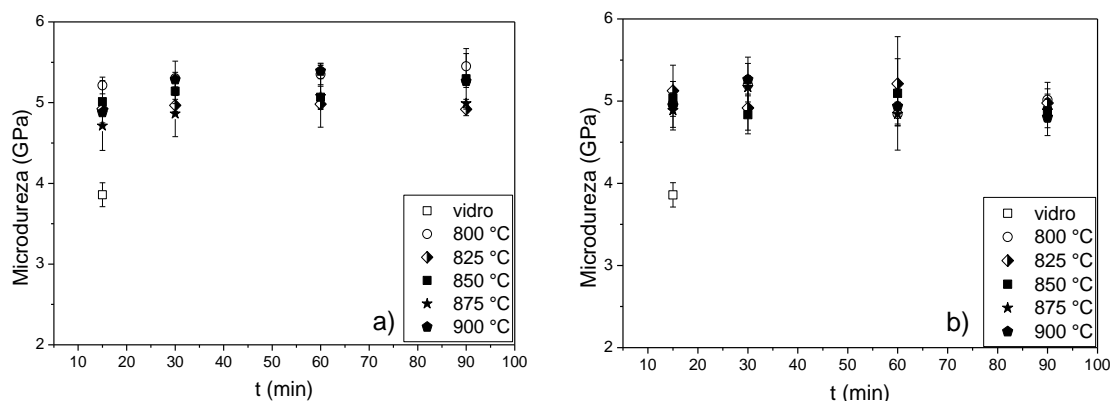
É importante atentar que as medidas de EDS foram realizadas com o objetivo de verificar, a distribuição dos elementos químicos ao longo da microestrutura e corroborar com a hipótese de separação de fases.

Da Figura 5.60, podemos observar com clareza para a amostra da Rota 2, com morfologia acicular, uma diminuição do silício na região das fases cristalinas identificadas como  $K_2Ca_2Si_2O_7$  e  $Ca_2SiO_4$ , e onde ocorre o aparecimento de algumas regiões mais claras há um aumento na intensidade dos íons de fósforo e cálcio. Essa distribuição dos elementos químicos ao longo da microestrutura reforça a hipótese de pode ocorrer a uma separação de fases, durante o tratamento térmico.

Não foi possível observar com clareza o aumento e/ou diminuição desses elementos ao longo da medida de EDS para as amostras obtidas por meio das Rotas 1 e 3, ambas com morfologia esférica. Tais observações podem ser atribuídas a dois fatores: a alta solubilidade da fase cristalina, que pode ter afetado a medida devido à perda de superfície durante o polimento da amostra em solução aquosa de óxido de cério, dessa forma o volume de interação entre o feixe e amostra acaba por englobar não só os esferulitos, mas também parte de fases amorfas adjacentes; ou apesar da separação de fases, a distribuição de fósforo agiu como um agente nucleante para as fases ricas em potássio, sendo detectado também nas regiões onde ocorre a fase cristalina (esferulitos).

### **5.10 Propriedades mecânicas**

A Figura 5.61 apresenta os resultados de microdureza da composição BL0 tanto para o vidro, quanto para as vitrocerâmicas obtidas por meio das Rotas 1 e 2 (amostras com cristais esféricos e aciculares, respectivamente). Na qual cada valor representa a média, de no mínimo 10 medidas em locais diferentes da amostra.



**Figura 5.61.** Microdureza Vickers (GPa) para o vidro BL0 e vitrocerâmicas obtidas nas temperaturas 800, 825, 850, 875 e 900 °C tanto na a) Rota 1 e b) Rota 2.

A Figura 5.61 mostra que a microdureza do vidro BL0 de 3,85 GPa é 16% menor do que a dureza para o Bioglass® 45S5 (ver Tabela 2.2), e as vitrocerâmicas aumentam para aproximadamente ~5 GPa, atingindo seu máximo de dureza, uma vez que como citado anteriormente a fração cristalina permaneceu constante considerando os tempos e temperaturas utilizados. Neste caso, considerando o erro das medidas, os valores de microdureza não diferiram entre si quando comparamos as vitrocerâmicas obtidas com ou sem rampa de aquecimento (Rotas 1 e 2), neste caso com morfologias esférica ou acicular. Isso significa que como não houve variação na fração cristalizada não interferiu nos valores de microdureza, além do fator de considerarmos que independente da rota de cristalização as amostras obtiveram as mesmas fases cristalinas, refletindo na densidade das vitrocerâmicas (vide Tabela 5.3).

Em relação aos testes de sinterização, a densidade das amostras preparadas pela Rota 3 (870°C por 60 min, na taxa de 10°C/min) aumentou para 95% da densidade teórica, e a microdureza Vickers aumentou para  $4,3 \pm 0,5$  GPa, comparando com as demais vitrocerâmicas sinterizadas e em relação ao vidro de origem (e. g., amostra obtida a 80°C/min para o pó de ~3µm com microdureza de  $1,4 \pm 0,1$  GPa; amostra do vidro BL0  $3,8 \pm 0,1$  GPa).

A Tabela 5.8 apresenta os resultados do módulo elástico de alguns vidros e vitrocerâmicas obtidos neste estudo por meio da técnica de excitação por impulso, cada resultado corresponde à média de 10 medidas.

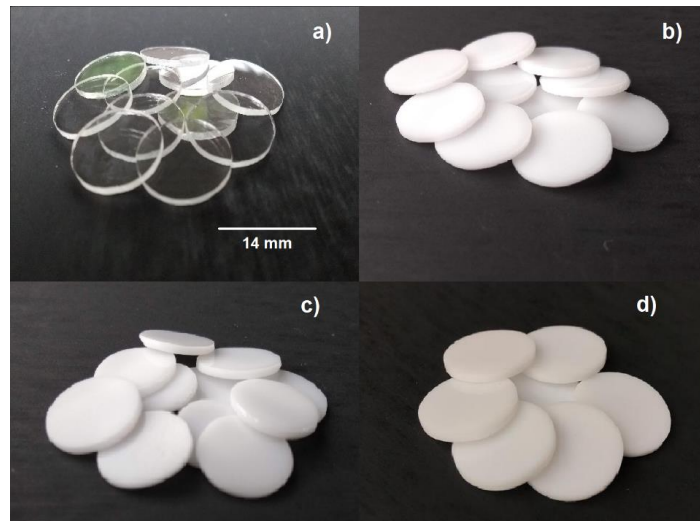
**Tabela 5.8.** Módulos elásticos (GPa) para o vidro BL0 e vitrocerâmicas obtidas nas temperaturas 800, 825, 850, 875 e 900 °C tanto nas Rotas 1, 2 e 3.

t (min)	BL0 (± 2.8)	800°C (± 3.2) (Rota 1)	825°C (± 2.3) (Rota 1)	850°C (±2.4) (Rota 1)	900°C (±1,7) (Rota 1)	900°C (±2.3) (Rota 2)	Sinterizada 870°C (1h) (±1,0) Rota 3
15	57,0	76,1	74,9	69,7		71,0	
30		73,7	74,2	69,9			
60		78,1	72,1	66,2	57,0	53,0	56,0
90		77,7	73,8	60,2			

Na tabela, podemos observar os resultados das medidas de módulo elástico para as vitrocerâmicas obtidas pelas temperaturas de 800, 825 850 obtidas na Rota 1, e 900 (15min) pela Rota 2 aumentaram em comparação com seu vidro de origem, 57 Gpa. Porém para as melhores vitrocerâmicas obtidas até o momento para cada Rota de tratamento térmico (as em *bulk* tratadas a 900°C por 60 min pela Rota 1 (esferulitos) e pela Rota 2 (morfologia acicular) e a sinterizada de tamanho de partícula de 43 µm (10°C/min - 870°C - 60 min)), e o módulo elástico, assumindo o erro, foi o mesmo, tendo em vista que essa é uma propriedade relacionada diretamente às forças de ligação entre os átomos, e quando essas forças são semelhantes, então o módulo será semelhante também [135]. Pode-se observar que, quando comparamos os módulos de diferentes morfologias, esférica e acicular, os valores não foram afetados pela morfologia, pois de acordo com os espectros de difração de raios X são formadas as mesmas fases cristalinas. E as pequenas variações na fração cristalizada e tamanho dos cristais, justificam a similaridade dos valores. Isso é um fator positivo, tendo em vista que o objetivo é obter o menor módulo elástico (comparado ao módulo elástico do osso), a fim de evitar o fenômeno de “*stress shielding*”.

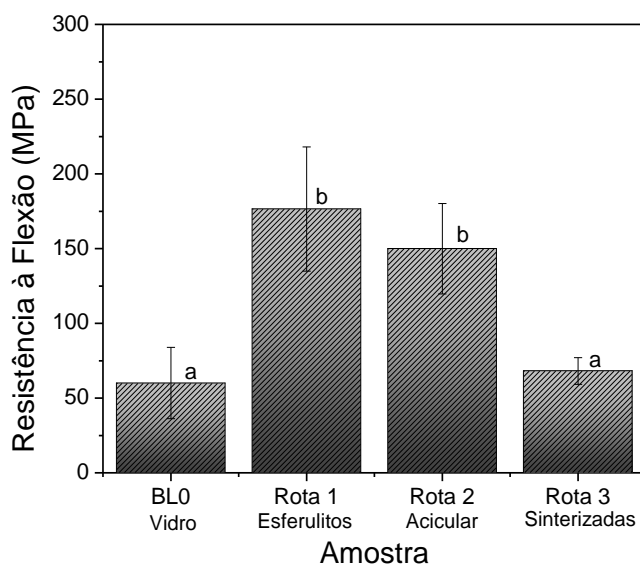
Como já citado anteriormente, foram escolhidas três vitrocerâmicas baseado na microestrutura e na bioatividade, para os testes de resistência à flexão para comparação com o vidro precursor, as amostras em *bulk* tratadas a 900°C por 60 min pela Rota 1 (esferulitos) e pela Rota 2 (morfologia acicular) e as obtidas pela Rota 3 (sinterizadas com tamanho de partícula de 43 µm a 10°C/min - 870°C - 60 min). As amostra foram polidas até a lixa de 1200 µm,

até atingir espessura de  $1,2 \text{ mm} \pm 0,2$ , seguindo a norma ISO 6872 [64], como mostrado na Figura 5.62.



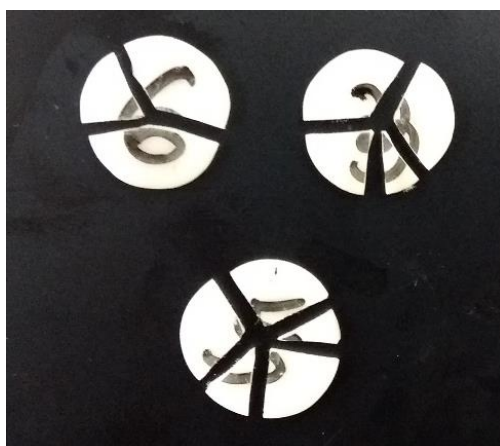
**Figura 5.62.** Amostras na forma de discos para os testes de flexão B3B, a) vidro BL0, e vitrocerâmicas tratadas pelas b) Rota 1 c) Rota 2 e c) Rota 3.

Dessa forma, para a realização dessas medidas utilizou-se a técnica esfera-sobre-três-esferas (B3B) em amostras vítreas e cristalizadas, a uma taxa de carregamento de  $1 \text{ mm/min}$ . Foi considerado a média dos resultados obtidos para um conjunto de 10 amostras. Na Figura 5.63 observamos a resistência à flexão para as amostras do vidro BL0, e as vitrocerâmicas obtidas pelas Rotas 1, 2 e 3 (em *bulk* tratadas a  $900^\circ\text{C}$  por 60 min com rampa de aquecimento (esferulitos), tratadas a  $900^\circ\text{C}$  por 60 min sem rampa de aquecimento (morfologia acicular), e as amostras sinterizadas de tamanho médio de partícula de  $43 \mu\text{m}$  a  $10^\circ\text{C/min}$  até  $870^\circ\text{C}$  - 60 min, respectivamente).



**Figura 5.63.** Resistência à flexão a temperatura ambiente do vidro BL0 e das vitrocerâmicas investigadas advindas dos diferentes tratamentos térmicos: Rotas 1, 2 e 3 (morfologia esferulítica, acicular e amostras sinterizadas, respectivamente).

Abaixo podemos observar (Figura 5.64) os diferentes padrões de fratura das amostras submetidas aos ensaios de resistência à flexão, com número de fragmentos dos discos variando de 3 a 5. É importante observar que para as amostras vítreas 30% delas fragmentaram-se em apenas dois pedaços.



**Figura 5.64.** Imagens representativas das amostras submetidas aos ensaios de resistência à flexão B3B.

Para verificar se há diferenças significativas entre os valores de resistência à flexão entre os tratamentos térmicos, foi realizada uma análise estatística com ANOVA (Análise de Variância), a um nível de significância de 0,05 mostrada na Tabela 5.9.

**Tabela 5.9.** Análise de Variância (ANOVA) unidirecional para os testes de resistência à flexão, referente às amostras do vidro BL0 e suas respectivas vitrocerâmicas obtidas pelas Rotas 1, 2 e 3.

<i>Fonte da variação</i>	<i>Soma dos quadrados (SQ)</i>	<i>Graus de liberdade (gl)</i>	<i>Quadrado médio (QM)</i>	<i>Valor de F</i>	<i>Valor de P</i>	<i>F crítico</i>
<b>Tratamentos</b>	100776,2	3	33592,07	40,97	<0,05	2,87
<b>Resíduo</b>	28698,99	35	819,97			
<b>Total</b>	129475,2	38				

\*P = 1,52E-11

Podemos observar pela ANOVA, que o valor de F é maior que o F crítico indicando que existe significância, e o valor de  $P < 0,05$  comprova que existem diferenças significativas entre as médias de resistência à flexão do vidro BL0 e as amostras obtidas pelos diferentes tratamentos térmicos. Identificando-se que há diferença significativa entre as médias, para verificar quais tratamentos diferem entre si, foi realizado o Teste Tukey, com nível de significância de 0,05.

Na Figura 5.63, a resistência à flexão da amostra vítrea foi de  $60 \pm 20$ MPa, e das amostras em *bulk* tratadas termicamente pela Rota 1, com fração cristalizada de  $47 \pm 2\%$ , morfologia esférica e cristais de diâmetro médio de  $2,2 \pm 0,1$   $\mu\text{m}$  foi de  $176 \pm 40$ MPa. Já para as amostras com morfologia acicular obtidas via Rota 2, com fração cristalizada de  $44 \pm 2\%$  e comprimento do eixo maior de  $8,7 \pm 0,3$   $\mu\text{m}$ , a resistência à flexão atingiu  $150 \pm 30$ MPa. E para as amostras sinterizadas a resistência à flexão diminuiu quando comparado com as demais vitrocerâmicas estudadas, atingindo  $68 \pm 9$ MPa, e não diferiu estatisticamente em relação a amostra vítrea.

A resistência dos materiais vitrocerâmicos dependem de suas características morfológicas e microestruturais que podem ser adaptadas para afetar o desempenho mecânico do produto final [46]. Assim, assumindo o erro, a fração volumétrica das amostras obtidas pelas Rotas 1 e 2 pode ser considerada a mesma; a resistência à flexão das vitrocerâmicas com

morfologia esférica e as de morfologia acicular não diferiram estatisticamente entre si, com valores três vezes maiores que o do vidro precursor assim podemos considerar que a morfologia e o tamanho dos cristais influenciou de forma pouco significativa em tais valores. Assim, a fração cristalizada mostrou ser o fator determinante para o aumento da resistência mecânica.





## 6 CONCLUSÃO

Neste trabalho preparou-se quatro composições vítreas a fim de otimizar a fase rica em potássio, mas apenas uma delas demonstrou viabilidade de preparação, a qual foi denominada de BL0. A partir da realização de tratamentos térmicos de crescimento de cristais do vidro BL0, baseados no DSC, a cristalização foi predominantemente volumétrica, fator característico de vidros com pequenas adições de  $P_2O_5$ , foi então possível identificar dois tipos de morfologia dependendo da temperatura de tratamento (esferulítica e acicular).

Dessa forma, as amostras do vidro BL0 foram tratadas termicamente para o controle microestrutural através de 3 rotas diferentes: Na Rota 1 usou-se uma rampa de aquecimento, na Rota 2 não foi usada rampa de aquecimento na qual as amostras foram inseridas no forno previamente aquecido, e finalmente na Rota 3 obtendo VC por meio da sinterização, escolhendo temperaturas na região na qual haveria a formação de agulhas.

Assim foi possível observar diferentes morfologias para as diferentes rotas de tratamento térmico nas mesmas temperaturas de tratamento, especialmente entre as Rotas 1 e 2. Apesar de que a identificação dos difratogramas mostrou a presença de das mesmas fases cristalina  $K_2Ca_2Si_2O_7$  e  $Ca_2SiO_4$ , e não foi detectado pelo raio X nenhuma fase de fosfato.

Para verificar qual é a taxa limite de aquecimento para a formação de agulhas foram realizados tratamentos térmicos por meio de DSC *High Speed*, assumindo que para a formação de cristais aciculares é necessário passar rapidamente pela zona de nucleação, a taxa mínima para a formação de agulhas foi de  $300^\circ\text{C}/\text{min}$ , o qual explica a obtenção de cristais esféricos pela Rota 1, tendo em vista que a taxa nessa rota é de aproximadamente  $80^\circ\text{C}/\text{min}$ . Isso explica o fato de que amostras obtidas por tratamento duplo de nucleação e crescimento, não apresentaram cristais aciculares, mesmo colocando amostra no forno previamente aquecido.

Apesar de menor densificação na região que sinteriza por fluxo viscoso, para o tamanho médio de  $43\mu\text{m}$ , há uma segunda região de densificação com uma acentuada retração num curto intervalo de tempo. Essa densificação

ocorre devido à redução da viscosidade, tendo em vista uma temperatura muito próxima à *líquidus*, mudando o mecanismo de sinterização para sinterização por fase líquida, existindo a probabilidade de que esteja havendo a dissolução dos cristais. Assim, foi possível obter dados para as amostras de 43 $\mu$ m com taxa de 10°C/min e isoterma a 870°C por uma hora, que apresentou os melhores resultados com densidade de 95% da teórica e microdureza de 4,3  $\pm$ 0,5 GPa.

Foi possível produzir vitrocerâmicas com alta bioatividade, nas quais a cristalização de cristais aciculares elevou significativamente a bioatividade, em comparação com o vidro precursor, diminuindo o tempo formação da camada de HCA de 12 para 8h. E diminuiu também para a amostra sintetizada pela Rota 3, para 8 horas, ao contrário das amostras com cristais esféricos, que aumentaram o tempo para formação de HCA para 30 horas. Essa diminuição da bioatividade é uma consequência do surgimento de uma fase minoritária fosfato de cálcio, confirmada pelos espectros de FTIR e Raman, e reforçado pelas imagens com diferença composicional (MEV-BSE) e pelo perfil químico pela análise MEV-EDS, além de a bioatividade ser catalisada pela maior área superficial dos cristais aciculares.

Em relação às propriedades mecânicas pôde-se observar uma melhora em relação ao vidro. Aqui podemos citar a microdureza e o módulo elástico, que tanto para vidro e vitrocerâmicas, apresentaram E muito próximo ao do Bioglass® 45S5 (50 GPa), contribuindo para a diminuição do fenômeno de *stress shielding*.

A resistência à flexão aumentou de forma significativa em relação ao vidro, chegando a ser três vezes maior, sendo que os valores obtidos para as vitrocerâmicas com morfologia esférica e acicular, não diferiram estatisticamente entre si.

Sumarizando o que já foi dito e considerando os resultados obtidos, podemos dizer que há evidências suficientes que as vitrocerâmicas com morfologia acicular tem grande potencial como substitutos ósseos, tanto pela melhoria nas propriedades mecânicas e principalmente pela excelente bioatividade.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Realizar experimentos usando o método de quebra por flexão de barras entalhadas em “V”, SEVNB (do inglês *Single Edge V-Notched Beam*) para obtenção de valores de tenacidade à fratura para as melhores amostras.
- ✓ Estudar as propriedades de usinabilidade das vitrocerâmicas de melhor resistência à flexão;
- ✓ Realizar ensaios biológicos in vitro e in vivo para avaliar a bioatividade do material e sua potencial toxicidade.



## 8 REFERÊNCIAS

- [1] O'Brien, F.J. Biomaterials & scaffolds for tissue engineering. **Materials Today**, v. 14, n. 3, p. 88–95, 2011.
- [2] Bhat, S.; Kumar, A. Biomaterials and bioengineering tomorrow' s healthcare. **Landes Bioscience**, v. 3, n. September, p. 1–12, 2013.
- [3] Citron, P.; Nerem, R.M. Bioengineering: 25 years of progress-but still only a beginning. **Technology in Society**, v. 26, n. 2–3, p. 415–431, 2004.
- [4] Anderson, J.M. The future of biomedical materials. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 17, n. 11, p. 1025–1028, 2006.
- [5] Gilbert Triplett, R.; Budinskaya, O. New Frontiers in Biomaterials. **Oral and Maxillofacial Surgery Clinics of North America**, v. 29, n. 1, p. 105–115, 2017.
- [6] Jones, J.R.; Brauer, D.S.; 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.
- [7] T., A.; C., J. Osteoinduction, osteoconduction and osseointegration. **European Spine Journal**, v. 10, p. S96–S101, 2001.
- [8] Kokubo, T.; Kim, H.-M.; et al. Novel bioactive materials with different mechanical properties. **Biomaterials**, v. 24, n. 13, p. 2161–2175, 2003.
- [9] Hench, L.L.; Polak, J.M. Third-Generation Biomedical Materials. **Science**, v. 295, n. 5557, p. 1014–1017, 2002.
- [10] Navarro, M.; Michiardi, A.; et al. Biomaterials in orthopaedics. **Journal of The Royal Society Interface**, v. 5, n. 27, p. 1137–1158, 2008.
- [11] Hench, L.L. Bioceramics: From Concept to Clinic. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74, n. 7, p. 1487–1510, 1991.
- [12] Gerhardt, L.-C.; Boccaccini, A.R. Bioactive Glass and Glass-Ceramic

Scaffolds for Bone Tissue Engineering. **Materials**, v. 3, n. 7, p. 3867–3910, 2010.

[13] Hench, L.L. Bioceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 7, p. 1705–1728, 1998.

[14] Peitl, O.; Zanotto, E.D.; et al. Highly bioactive  $P_2O_5$ – $Na_2O$ – $CaO$ – $SiO_2$  glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 292, n. 1–3, p. 115–126, 2001.

[15] CLARK, A.E.; PANTANO, C.G.; et al. Auger Spectroscopic Analysis of Bioglass Corrosion Films. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 59, n. 1–2, p. 37–39, 1976.

[16] Peitl-Filho O. Vitrocerâmica Bioativa de Alto Desempenho Mecânico [tese]. São Carlos (SP): Universidade Federal de São Carlos; 1995

[17] Hench, L.L., Andersson, O. BIOACTIVE GLASSES. In: **An Introduction to Bioceramics**. IMPERIAL COLLEGE PRESS, 2013, p. 49–69.

[18] Hench, L.L., Wilson, J. INTRODUCTION. In: **An Introduction to Bioceramics**. IMPERIAL COLLEGE PRESS, 2013, p. 1–26.

[19] Hench, L.L.; Clark, D.E. Physical chemistry of glass surfaces. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 28, n. 1, p. 83–105, 1978.

[20] Ogino, M.; Ohuchi, F.; et al. Compositional dependence of the formation of calcium phosphate films on bioglass. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 14, n. 1, p. 55–64, 1980.

[21] Maziar Montazerian, Shiv Prakash Singh, E.D.Z. An analysis of glass – ceramic research. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 94 (4), n. MAY, p. 30–35, 2015.

[22] Hench, L.L.; Splinter, R.J.; et al. Bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 5, n. 6, p. 117–141, 1971.

[23] Rajendran, V.; Begum, A.N.; et al. Effect of thermal treatment on elastic properties of  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$  glasses for biomedical applications. **Materials Letters**, v. 58, n. 1–2, p. 211–215, 2004.

[24] Szabó, I.; Nagy, B.; et al. Structure, chemical durability and microhardness of glass-ceramics containing apatite and leucite crystals. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 272, n. 2–3, p. 191–199, 2000.

[25] Xiao, Z.; Zhou, J.; et al. Microstructure and Properties of  $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  Glass-Ceramics. **The Open Materials Science Journal**, v. 5, n. 1, p. 45–50, 2011.

[26] Zia, R.; Riaz, M.; et al. The effect of  $\text{K}_2\text{O}$  on the microstructure of  $\text{Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  based ceramic system. **Optik - International Journal for Light and Electron Optics**, v. 129, p. 15–20, 2017.

[27] Montazerian, M.; Dutra Zanotto, E. History and trends of bioactive glass-ceramics. **Journal of Biomedical Materials Research - Part A**, v. 104, n. 5, p. 1231–1249, 2016.

[28] Peitl, O., Zanotto, E.D., et al. BIOACTIVE GLASS-CERAMICS FOR LOAD-BEARING APPLICATIONS. In: **An Introduction to Bioceramics**. IMPERIAL COLLEGE PRESS, 2013, p. 495–503.

[29] Peitl, O.; Zanotto, E.D.; et al. Compositional and microstructural design of highly bioactive  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$  glass-ceramics. **Acta Biomaterialia**, v. 8, n. 1, p. 321–332, 2012.

[30] Thompson, I.D.; Hench, L.L. Mechanical properties of bioactive glasses, glass-ceramics and composites. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine**, v. 212, n. 2, p. 127–136, 1998.

[31] Hervas, I.; Montagne, A.; et al. Fracture toughness of glasses and hydroxyapatite: A comparative study of 7 methods by using Vickers indenter. **Ceramics International**, v. 42, n. 11, p. 12740–12750, 2016.

[32] El-Meliegy, E., Noort, R. van Chapter 1 - History, Market and Classification of Bioceramics. In: **Glasses and Glass Ceramics for Medical Applications**. New York, NY: Springer New York, 2012, p. 12.

[33] Filho, O.P.; Latorre, G.P.; et al. Effect of crystallization on apatite-layer formation of bioactive glass 45S5. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 30, n. 4, p. 509–514, 1996.

[34] Crovace, M.C.; Souza, M.T.; et al. Biosilicate® — A multipurpose, highly bioactive glass-ceramic. In vitro, in vivo and clinical trials. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 432, n. April, p. 90–110, 2016.

[35] Zimmerman, M., Snow, B. Chapter 9: Nutrients Important for Bone Health. In: **An Introduction to Nutrition**. 2012, p. 445–506.

[36] Montazerian, M., Zanotto, E.D. Chapter 2. Bioactive Glass-ceramics: Processing, Properties and Applications. In: **Bioactive Glasses**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2016, p. 27–60.

[37] Shimko, D.A.; Shimko, V.F.; et al. Effect of porosity on the fluid flow characteristics and mechanical properties of tantalum scaffolds. **Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials**, v. 73, n. 2, p. 315–324, 2005.

[38] Cao, W.; Hench, L.L. Bioactive materials. **Ceramics International**, v. 22, n. 6, p. 493–507, 1996.

[39] El-daly, A.A.; Abdelhameed, M.; et al. Synthesis of Al / SiC nanocomposite and evaluation of its mechanical properties using pulse echo overlap method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 542, p. 51–58, 2012.

[40] El-Daly, A.A.; Hammad, A.E. Elastic properties and thermal behavior of Sn–Zn based lead-free solder alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 505, n. 2, p. 793–800, 2010.

[41] El-Daly, A.A.; El-Tantawy, F.; et al. Structural and elastic properties of eutectic Sn-Cu lead-free solder alloy containing small amount of Ag and in.



**Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 26, p. 7238–7246, 2011.

[42] Lopes, M.A.; Monteiro, F.J.; et al. Glass-reinforced hydroxyapatite composites: fracture toughness and hardness dependence on microstructural characteristics. **Biomaterials**, v. 20, n. 21, p. 2085–2090, 1999.

[43] Fagerlund, S., Hupa, L. Chapter 1. Melt-derived Bioactive Silicate Glasses. In: **Bioactive Glasses**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2016, p. 1–26.

[44] Höland, W., Beall, G.H. Principles of designing glass-ceramic formation. In: **Glass-Ceramic Technology**. Hoboken, NJ, USA, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2012, p. 1–72.

[45] Zhao, T.; Li, A.-J.; et al. Influence of SiO<sub>2</sub> contents on the microstructure and mechanical properties of lithium disilicate glass-ceramics by reaction sintering. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 512, n. January, p. 148–154, 2019.

[46] Charitidis, C.A.; Karakasidis, T.E.; et al. The size effect of crystalline inclusions on the fracture modes in glass-ceramic materials. **Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal**, v. 19, n. 26, p. 266209, 2007.

[47] Serbena, F.C.; Mathias, I.; et al. Crystallization toughening of a model glass-ceramic. **Acta Materialia**, v. 86, p. 216–228, 2015.

[48] Xiang, Q.; Liu, Y.; et al. Preparation of mica-based glass-ceramics with needle-like fluorapatite. **Dental Materials**, v. 23, n. 2, p. 251–258, 2007.

[49] Šajgalik, P.; Dusza, J.; et al. Relationship between Microstructure, Toughening Mechanisms, and Fracture Toughness of Reinforced Silicon Nitride Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 78, n. 10, p. 2619–2624, 1995.

[50] Microstructure Control. In: **Glass-Ceramic Technology**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2012, p. 207–251.

- [51] Holand, W., Beall, G.H. History. In: **Glass Ceramic Technology**. Wiley, 2012, p. xv.
- [52] Barsoum, M.. Chapter 10: Sintering and Grain Growth. In: **Fundamentals of Ceramics**. CRC Press, 2002, p. 336.
- [53] Kang, S.-J.L. **Sintering: Densification, Grain Growth, and Microstructure**. Elsevier, 2005.
- [54] Dejonghe, L., Rahaman, M. 4.1 Sintering of Ceramics. In: **Handbook of Advanced Ceramics**. Elsevier, 2003, p. 187–264.
- [55] BOCH, P., LERICHE, A. Chapter 3- Sintering and Microstructure of Ceramics. In: J- Boch, C Niepce (Ed.); **Ceramic materials: processes, properties and applications**. HERMES Science Europe Ltd, 2001, p. 55–92.
- [56] Prado, M.O.; Zanotto, E.D. Glass sintering with concurrent crystallization. **Comptes Rendus Chimie**, v. 5, n. 11, p. 773–786, 2002.
- [57] Soares, V.O.; Reis, R.C.V.M.; et al. Non-isothermal sinter-crystallization of jagged  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glass and simulation using a modified form of the Clusters model. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 358, n. 23, p. 3234–3242, 2012.
- [58] CLARK, T.J.; REED, J.S. Kinetic Processes Involved in the Sintering and Crystallization of Glass Powders. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 69, n. 11, p. 837–846, 1986.
- [59] Crovace, M.C. (2013). Scaffolds Vitrocerâmicos Obtidos via Prototipagem Rápida Aplicáveis à Medicina e Odontologia.
- [60] Wu, Z.Y.; Hill, R.G.; et al. Melt-derived bioactive glass scaffolds produced by a gel-cast foaming technique. **Acta Biomaterialia**, v. 7, n. 4, p. 1807–1816, 2011.
- [61] Barsoum, M.. Chapter 10: Sintering and Grain Growth. In: **Fundamentals of Ceramics**. CRC Press, 2002, p. 334.

[62] Soares, V.O.; Reis, R.C.V.M.; et al. Non-isothermal sinter-crystallization of jagged  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glass and simulation using a modified form of the Clusters model. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 358, n. 23, p. 3234–3242, 2012.

[63] International Organization for Standardization (2009). ISO 10993:14. Biological evaluation of medical devices - Identification and quantification of degradation products from ceramics.

[64] International Organization for Standardization (2015). ISO 6872:1995 (E): Dentistry - Ceramic materials. 28.

[65] Xu, X.J.; Ray, C.S.; et al. Nucleation and crystallization of  $\text{Na}_2\text{O}-2\text{CaO}-3\text{SiO}_2$  glass by differential thermal analysis. **Journal American Ceramics Society**, v. 74, n. 5, p. 909–914, 1991.

[66] Ray, C.S.; Day, D.E. Determining the Nucleation Rate Curve for Lithium Disilicate Glass by Differential Thermal Analysis. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, n. 2, p. 439–442, 1990.

[67] Molla, A.R.; Rodrigues, A.M.; et al. Crystallization, mechanical, and optical properties of transparent, nanocrystalline gahnite glass-ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 100, n. 5, p. 1963–1975, 2017.

[68] Krüger, S.; Deubener, J.; et al. Nucleation Kinetics of Lithium Metasilicate in  $\text{ZrO}_2$ -Bearing Lithium Disilicate Glasses for Dental Application. **International Journal of Applied Glass Science**, v. 4, n. 1, p. 9–19, 2013.

[69] SOARES, V. O. Vitrocerâmicos do Sistema  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (LAS) via sinterização com cristalização concorrente. São Carlos. 2007. Dissertação de Mestrado em Eng. De Materiais – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos. 2007

[70] CROVACE, M.C., Obtenção de estruturas porosas altamente bioativas via sinterização do Biosilicato®. 2010. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

[71] Kokubo, T.; Kushitani, H.; et al. Solutions able to reproduce in vivo surface-structure changes in bioactive glass-ceramic A-W3. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 24, n. 6, p. 721–734, 1990.

[72] Kokubo, T.; Takadama, H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? **Biomaterials**, v. 27, n. 15, p. 2907–2915, 2006.

[73] ASTM C1327-03 (2003). Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics, ASTM International, West Conshohocken, PA,.

[74] Nono, M.C.A. (1990). Cerâmicas de zircônia tetragonal policristalina no sistema  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  (Ce-TZP).

[75] **ASTM E1876 - 15, Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration**, , ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015, [www.astm.org](http://www.astm.org). 2015.

[76] Ohji, T. Testing and Evaluation of Mechanical Properties. In: **Handbook of Advanced Ceramics**. Elsevier, 2013, p. 633–656.

[77] Shetty, D.K.; Rosenfield, A.R.; et al. Biaxial flexure test for ceramics. **Ceramic Bulletin**, v. 59, n. 12, p. 1193–1197, 1980.

[78] Strobl, S.; Rasche, S.; et al. Fracture toughness testing of small ceramic discs and plates. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 6, p. 1637–1642, 2014.

[79] SHELBY, J.E. **Introduction to Glass Science and Technology**. New York: The Royal Society of Chemistry, 2005.

[80] Ray, C.S.; Fang, X.; et al. New Method for Determining the Nucleation and Crystal-Growth Rates in Glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n. 4, p. 865–872, 2004.

[81] Höland, W.; Apel, E.; et al. Studies of crystal phase formations in high-

strength lithium disilicate glass–ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, n. 38–39, p. 4041–4050, 2006.

[82] James, P.F.; Iqbal, Y.; et al. Crystallisation of silicate and phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 219, p. 17–29, 1997.

[83] Iqbal, Y.; Lee, W.E.; et al. Crystal nucleation in P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-doped lithium disilicate glasses. **Journal of Materials Science**, v. 34, n. 18, p. 4399–4411, 1999.

[84] Kingery, W.D., Bowen, H.K., et al. Formal Theory of Transformation Kinetics. In: **Introduction to Ceramics**. 1976, p. 355.

[85] Duan, R.-G.; Liang, K.-M.; et al. A study on the mechanism of crystal growth in the process of crystallization of glasses. **Materials Research Bulletin**, v. 33, n. 8, p. 1143–1149, 1998.

[86] Silva, L.D.; Rodrigues, A.M.; et al. Sintering and crystallization of SrO-CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass-ceramics with different TiO<sub>2</sub> contents. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 473, p. 33–40, 2017.

[87] Christian, J.W. Formal Theory of Transformation Kinetics. In: **The Theory of Transformations in Metals and Alloys**. Oxford: Pergamon Press, 2002, p. 529–552.

[88] Callister, W.D., Rethwisch, D.G. Materials Science and Engineering: An Introduction. In: **Materials Science and Engineering: An Introduction**. John Wiley & Sons, Inc., 2010, p. 789–791.

[89] Harper, C. Chapter 4 - Advanced Ceramics and Composites. In: **Handbook Of Ceramics Glasses, and Diamonds**. McGraw-Hill Professional, 2001, p. 248.

[90] Sycheva, G.A. Crystal Growth and Nucleation in Glasses in the Lithium Silicate System. **Journal of Crystallization Process and Technology**, v. 06, n. 04, p. 29–55, 2016.

[91] Musumeci, D.; Hasebe, M.; et al. Crystallization of organic glasses: How

does liquid flow damage surface crystal growth? **Crystal Growth and Design**, v. 16, n. 5, p. 2931–2936, 2016.

[92] Hasebe, M.; Musumeci, D.; et al. Fast surface crystallization of molecular glasses: Creation of depletion zones by surface diffusion and crystallization flux. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 119, n. 7, p. 3304–3311, 2015.

[93] **Nucleation Theory and Applications**. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.

[94] Fokin, V.M.; Potapov, O.V.; et al. Mutant crystals in  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$  glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 331, n. 1–3, p. 240–253, 2003.

[95] Tylkowski, M.; Brauer, D.S. Mixed alkali effects in Bioglass® 45S5. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 376, p. 175–181, 2013.

[96] Fokin, V.M.; Zanotto, E.D.; et al. Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: A 40 years perspective. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, n. 26–27, p. 2681–2714, 2006.

[97] Bertolla, L. (2015). Mechanical Reinforcement of Bioglass®-Based Scaffolds.

[98] Lefebvre, L.; Gremillard, L.; et al. Sintering behaviour of 45S5 bioactive glass. **Acta Biomaterialia**, v. 4, n. 6, p. 1894–1903, 2008.

[99] MAZURIN, O.V. et al. (2019). SciGlass™ 7.4, Glass Property information System.

[100] Arstila, H.; Vedel, E.; et al. Factors affecting crystallization of bioactive glasses. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 2–3, p. 1543–1546, 2007.

[101] Fu, Q.; Mauro, J.C.; et al. Bioactive Glass Innovations Through Academia-Industry Collaboration. **International Journal of Applied Glass Science**, v. 7, n. 2, p. 139–146, 2016.

[102] MAZURIN, O.V. et al. (2019). SciGlass™ 7.4, Glass Property information

System.

[103] Mauro, J.C.; Yue, Y.; et al. Viscosity of glass-forming liquids. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 106, n. 47, p. 19780–19784, 2009.

[104] Nascimento, M.L.F.; Fokin, V.M.; et al. Dynamic processes in a silicate liquid from above melting to below the glass transition. **The Journal of Chemical Physics**, v. 135, n. 19, p. 194703, 2011.

[105] Angell, C.A. Spectroscopy simulation and scattering, and the medium range order problem in glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 73, n. 1–3, p. 1–17, 1985.

[106] Lee, W.E. Ceramic processing and sintering. **International Materials Reviews**, v. 41, n. 1, p. 36–37, 1996.

[107] Pascual, M.J.; Durán, A.; et al. A new method for determining fixed viscosity points of glasses. **Physics and Chemistry of Glasses**, v. 46, p. 512–520, 2005.

[108] Bretcanu, O.; Chatzistavrou, X.; et al. Sintering and crystallisation of 45S5 Bioglass® powder. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, n. 16, p. 3299–3306, 2009.

[109] Sitarz, M.; Bulat, K.; et al. Aluminium influence on the crystallization and bioactivity of silico-phosphate glasses from NaCaPO<sub>4</sub>–SiO<sub>2</sub> system. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, n. 4–5, p. 224–231, 2010.

[110] Li, P.; Yang, Q.; et al. The effect of residual glassy phase in a bioactive glass-ceramic on the formation of its surface apatite layer in vitro. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 3, n. 6, p. 452–456, 1992.

[111] Filho, O.P.; Torre, G.P. La; et al. Effect of crystallization on apatite-layer formation of bioactive glass 45S5. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 30, n. 4, p. 509–514, 1996.

- [112] Kokubo, T. Bioactive glass ceramics: properties and applications. **Biomaterials**, v. 12, n. 2, p. 155–163, 1991.
- [113] McMillan, P. Structural studies of silicate glasses and melts—applications and limitations of Raman spectroscopy. **American Mineralogist**, v. 69, n. 7–8, p. 622–644, 1984.
- [114] Lin, C.C.; Huang, L.C.; et al.  $\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6\text{-P}_2\text{O}_5$  based bioactive glasses. Part 1: Elasticity and structure. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, n. 40–42, p. 3195–3203, 2005.
- [115] João Henrique Lopes (2015). Biovidros derivados do 45s5: os efeitos do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ou da modificação da superfície com  $\text{Ca}^{2+}$  sobre a estrutura e bioatividade.
- [116] Dziadek, M.; Zagrajczuk, B.; et al. Structural variations of bioactive glasses obtained by different synthesis routes. **Ceramics International**, v. 42, n. 13, p. 14700–14709, 2016.
- [117] Atkinson, I.; Anghel, E.M.; et al. Influence of ZnO addition on the structural, in vitro behavior and antimicrobial activity of sol–gel derived  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  bioactive glasses. **Ceramics International**, v. 42, n. 2, p. 3033–3045, 2016.
- [118] Sun, Y.; Zhang, Z.; et al. FTIR, Raman and NMR investigation of  $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  and  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 420, p. 26–33, 2015.
- [119] Cheng, J.; Deng, W.; et al. Structure of  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{MO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{CaF}_2$  (M=Mg, Ca) oxyfluoride glasses. **Physica B: Condensed Matter**, v. 407, n. 14, p. 2778–2783, 2012.
- [120] Lin, C.C.; Chen, S.F.; et al. Effects of  $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$  ratio on the structure and elastic properties of  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$  bioglasses. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 23, n. 2, p. 245–258, 2012.
- [121] Yadav, A.K.; Singh, P. A review of the structures of oxide glasses by



Raman spectroscopy. **RSC Advances**, v. 5, n. 83, p. 67583–67609, 2015.

[122] Anand, A.; Lalzawmliana, V.; et al. Preparation and in vivo biocompatibility studies of different mesoporous bioactive glasses. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 89, n. September 2018, p. 89–98, 2019.

[123] Wu, C.; Chang, J. Mesoporous bioactive glasses: Structure characteristics, drug/growth factor delivery and bone regeneration application. **Interface Focus**, v. 2, n. 3, p. 292–306, 2012.

[124] Hamadouche, M.; Meunier, A.; et al. Long-term in vivo bioactivity and degradability of bulk sol-gel bioactive glasses. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 54, n. 4, p. 560–566, 2001.

[125] Zhong, J.; Greenspan, D.C. Processing and properties of sol-gel bioactive glasses. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 53, n. 6, p. 694–701, 2000.

[126] Fernando, D.; Colon, P.; et al. The influence of precursor addition order on the porosity of sol-gel bioactive glasses. **Dental Materials**, v. 34, n. 9, p. 1323–1330, 2018.

[127] Pilar Sepulveda, Julian R. Jones, L.L.H.; Department Characterization of Melt-Derived 45S5 and sol-gel-derived 58S Bioactive Glasses. **Journal of Biomedical Materials Research**, n. July, p. 564–569, 2001.

[128] Lefebvre, L.; Chevalier, J.; et al. Structural transformations of bioactive glass 45S5 with thermal treatments. **Acta Materialia**, v. 55, n. 10, p. 3305–3313, 2007.

[129] Golovchak, R.; Thapar, P.; et al. Influence of phase separation on the devitrification of 45S5 bioglass. **Acta Biomaterialia**, v. 10, n. 11, p. 4878–4886, 2014.

[130] Chapter 7 - Design of New Energy-Friendly Compositions. In: FT Wallenberger, PA Bingham (Ed.); **Fiberglass and Glass Technology - Energy-Friendly Compositions and Applications**. Boston, MA: Springer US,

2010, p. 267–351.

[131] Lefebvre, L.; Chevalier, J.; et al. Structural transformations of bioactive glass 45S5 with thermal treatments. **Acta Materialia**, v. 55, n. 10, p. 3305–3313, 2007.

[132] Doremus, R.H. Chapter 4 - Phase separation. In: **Glass Science**. Wiley-Interscience, 1994, p. 48.

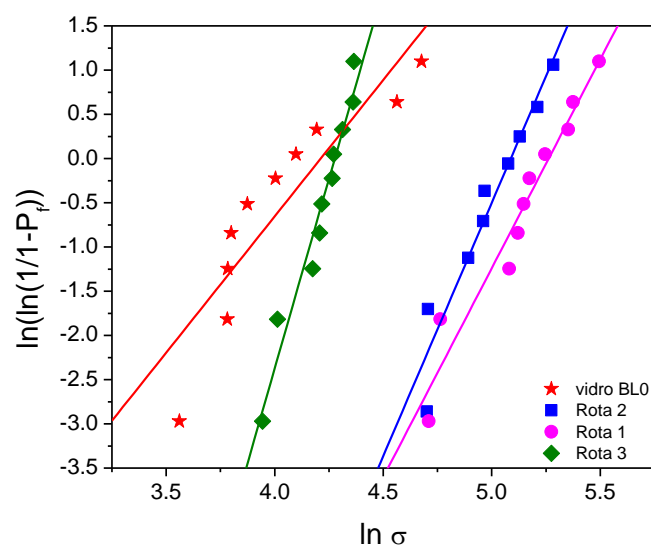
[133] Hench, L.L., Andersson, O. Chapter 3 - Bioactive Glasses. In: LL Hench (Ed.); **An Introduction to Bioceramics**. World Scientific Publishing Company, 2013, p. 49–69.

[134] Moura, J.; Teixeira, L.N.; et al. In vitro osteogenesis on a highly bioactive glass-ceramic (Biosilicate®). **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 82A, n. 3, p. 545–557, 2007.

[135] Carter, C.B., Norton, M.G. Chapter 16- Mechanical Testing. In: **Ceramic Materials: Science and Engineering**. Springer, 2013, p. 292.

## APÊNDICE A

Gráficos de Weibull gerados por Resistência à flexão das amostras da tensão de fratura são ilustrados na Figura A.1. Os pontos de dados são descritos por uma linha reta produzida por um ajuste de mínimos quadrados dos dados usando o software OriginLab®.



**Figura A.1.** Gráficos Weibull para o vidro BL0 e vitrocerâmicas obtidas pelas Rotas 1, 2 e 3. As linhas sólidas são calculadas a partir de um ajuste de mínimos quadrados dos dados.

A Tabela A.1 apresenta os resultados obtidos por meio da análise de Weibull, o coeficiente linear ( $b$ ), a resistência característica ( $\sigma_0$ ) e o módulo de Weibull ( $m$ ).

**Tabela A.1.** Resultados da análise de Weibull para o vidro BL0 e vitrocerâmicas obtidas pelas Rotas 1, 2 e 3.

	Vidro BL0	Rota 1	Rota 2	Rota 3
<b>b</b>	-12.99	-29.13	-24.87	-36.64
<b>m</b>	3.08	5.73	4.73	8.57
<b><math>\sigma_0</math></b>	67.45	193.00	162.00	72.02

A partir dos resultados obtidos, pode-se observar os parâmetro da tabela x, que os dados das amostras vítreas não apresentam boa linearidade, oferecendo grande variabilidade de resultados. E nota-se que o módulo de Weibull ( $m$ ) sofreu um aumento nas amostras cristalizadas, comparando com a amostra vítrea. A preparação de vitrocerâmicas pelas Rotas 1, 2 ou 3 não tiveram efeito significativo no módulo de Weibull ( $m$ ), quando comparadas entre si. Indicando que as diferentes microestruturas afetaram de forma pouco significativa no módulo de Weibull.

O baixo valor encontrado para este parâmetro pode estar relacionado com a o ensaio mecânico de resistência adotado neste trabalho (*ball-on-three-ball*), devido as dificuldades de centralizar as amostras de forma precisa no suporte.

Um módulo de Weibull relativamente alto  $m \geq 20$  indica um intervalo de erro menor e, potencialmente, maior confiabilidade. A maioria das cerâmicas é relatada como tendo valores de  $m$  na faixa de 5 a 15 [1]. Devemos levar em consideração a típica distribuição assimétrica dos valores de resistência de materiais frágeis, que pode justificar a dispersão dos dados de resistência do vidro, ou até mesmo a manipulação das amostras vítreas podem ter gerado tensões ou falhas na superfície, que afetaram as medidas. .

Dessa forma, na falha mecânica de um material frágil, o módulo de Weibull está relacionado à forma, tamanho e distribuição das falhas de controle de resistência [2]. Implicando que o valor mais alto de  $m$  para as amostras cristalizadas pelas diferentes Rotas de tratamento térmico, especialmente a Rota 3, apresentaram um menor espalhamento nos dados indicando um menor intervalo de distribuição no tamanho e forma das falha, ou seja, com uma distribuição mais homogênea dos defeitos e maior previsibilidade estrutural das vitrocerâmicas obtidas [1, 3].

**REFERÊNCIAS DO APÊNDICE**

- [1] A. Della Bona, K.J. Anusavice, P.H. DeHoff, Weibull analysis and flexural strength of hot-pressed core and veneered ceramic structures, *Dent. Mater.* 19 (2003) 662–669. doi:10.1016/S0109-5641(03)00010-1.
- [2] H.-T. Chang, C.-K. Lin, C.-K. Liu, High-temperature mechanical properties of a glass sealant for solid oxide fuel cell, *J. Power Sources.* 189 (2009) 1093–1099. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.12.102.
- [3] J. Tinschert, D. Zvez, R. Marx, K.J. Anusavice, Structural reliability of alumina-, feldspar-, leucite-, mica- and zirconia-based ceramics, *J. Dent.* 28 (2000) 529–535. doi:10.1016/S0300-5712(00)00030-0.