



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE  
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E  
TERRITÓRIO (ILATIT)**

**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**AVALIAÇÃO DE DIFERENTES PRECURSORES DE FÓSFORO NA SÍNTESE DE  
CERÂMICAS BIOATIVAS DO SISTEMA  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$**

**DENNIS LUIS GONZALES ORDOÑEZ**

Foz do Iguaçu  
2022

**AVALIAÇÃO DE DIFERENTES PRECURSORES DE FÓSFORO NA SÍNTESE DE  
CERÂMICAS BIOATIVAS DO SISTEMA  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$**

**DENNIS LUIS GONZALES ORDOÑEZ**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Renato Siqueira

DENNIS LUIS GONZALES ORDOÑEZ

**AVALIAÇÃO DE DIFERENTES PRECURSORES DE FÓSFORO NA SÍNTESE DE  
CERÂMICAS BIOATIVAS DO SISTEMA  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Orientador: Prof. Renato Siqueira  
UNILA

---

Prof. Loic Barbara Rodier  
UNILA

---

Profa. Nora Díaz Mora  
UNIOESTE

Foz do Iguaçu, 22 de novembro de 2022

## TERMO DE SUBMISSÃO DE TRABALHOS ACADÊMICOS

Nome completo do autor(a): \_\_\_\_\_

Curso: \_\_\_\_\_

Tipo de Documento	
(.....) graduação	(.....) artigo
(.....) especialização	(.....) trabalho de conclusão de curso
(.....) mestrado	(.....) monografia
(.....) doutorado	(.....) dissertação
	(.....) tese
	(.....) CD/DVD – obras audiovisuais
	(.....) _____

Título do trabalho acadêmico: \_\_\_\_\_

Nome do orientador(a): \_\_\_\_\_

Data da Defesa: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

### Licença não-exclusiva de Distribuição

O referido autor(a):

a) Declara que o documento entregue é seu trabalho original, e que o detém o direito de conceder os direitos contidos nesta licença. Declara também que a entrega do documento não infringe, tanto quanto lhe é possível saber, os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade.

b) Se o documento entregue contém material do qual não detém os direitos de autor, declara que obteve autorização do detentor dos direitos de autor para conceder à UNILA – Universidade Federal da Integração Latino-Americana os direitos requeridos por esta licença, e que esse material cujos direitos são de terceiros está claramente identificado e reconhecido no texto ou conteúdo do documento entregue.

Se o documento entregue é baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não a Universidade Federal da Integração Latino-Americana, declara que cumpriu quaisquer obrigações exigidas pelo respectivo contrato ou acordo.

Na qualidade de titular dos direitos do conteúdo supracitado, o autor autoriza a Biblioteca Latino-Americana – BIUNILA a disponibilizar a obra, gratuitamente e de acordo com a licença pública *Creative Commons Licença 3.0 Unported*.

Foz do Iguaçu, 22 de novembro de 2022

\_\_\_\_\_  
Assinatura do Responsável

Dedicado este trabalho aos meus pais, pois é graças ao esforço deles que hoje posso concluir o meu curso.

## **AGRADECIMENTOS**

*Agradeço ao meu orientador Prof. Renato Siqueira pelo apoio e financiamento deste estudo.*

*Agradeço a Profa. Nora Díaz Mora por permitir a utilização dos laboratórios da Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE) para a execução da parte experimental deste estudo.*

*Agradeço ao Laboratório Multiusuário Engenheira Enedina Alves Marques (LEAM) do Parque Tecnológico Itaipu (PTI), pela realização dos ensaios de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia infravermelho.*

*Agradeço ao Laboratório Interdisciplinar de Ciências Físicas (LICF) da Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA) pela realização dos ensaios de difração de raios X.*

*Agradeço ao Laboratório de Desempenho, Estruturas e Materiais (LADEMA) da Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA) pela utilização da estufa, balança e realização de alguns ensaios de termogravimetria.*

ORDOÑEZ, DENNIS LUIS GONZALES. **Avaliação de diferentes precursores de fósforo na síntese de cerâmicas bioativas do sistema  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$** . 2022. 47 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, 2022.

## RESUMO

Cerâmicas bioativas são materiais que podem interagir rápido e positivamente com tecidos duros e moles, estimulando suas funções celulares e sua regeneração. Esses materiais podem ser preparados utilizando diferentes rotas de síntese e matérias-primas. Neste estudo, diferentes precursores de fósforo ( $\text{CaHPO}_4$ ,  $\text{P}_2\text{O}_4$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) foram testados para a síntese de cerâmicas bioativas do sistema  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$  via processos difusionais no estado sólido. Para a preparação das amostras, a proporção de cada reagente foi calculada utilizando o *software* GlassPanacea<sup>®</sup>, permitindo que essa etapa de formulação fosse rápida e precisa. Após a síntese dos materiais, não foi verificado perda significativa de fósforo ao comparar suas composições nominais com aquelas obtidas experimentalmente por espectrometria de fluorescência de raios X. Isso mostra que os precursores testados são viáveis para as condições de síntese estabelecidas, compreendendo isotermas de 1 a 8 h e temperatura de  $\sim 1000$  °C. Considerando a natureza dos precursores avaliados, o  $\text{CaHPO}_4$  se mostrou o reagente mais adequado para as condições de síntese que foram adotadas em função de seu fácil manuseio e baixa higroscopicidade. Assim, sendo possível estabelecer uma rota simples e reprodutiva para a preparação de cerâmicas bioativas que podem ser exploradas em diferentes aplicações na engenharia de tecidos.

**Palavras-chaves:** Cerâmica bioativa; Precursor de fósforo; Reação no estado-sólido.

ORDOÑEZ, DENNIS LUIS GONZALES. **Avaliação de diferentes precursores de fósforo na síntese de cerâmicas bioativas do sistema  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$** . 2022. 47 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, 2022.

## ABSTRACT

Bioactive ceramics are materials that can interact rapidly and positively with hard and soft tissues, stimulating their cellular function and regeneration. These materials can be produced using different synthesis routes and chemicals. In this study, different phosphorus precursors ( $\text{CaHPO}_4$ ,  $\text{P}_2\text{O}_4$ , and  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) were tested for the synthesis of bioactive  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$  ceramics employing a solid-state reaction method. For samples preparation, the proportions of each chemical were calculated using the *GlassPanacea*<sup>®</sup> software, allowing this formulation step to be fast and accurate. After synthesizing the materials, no significant loss of phosphorus was verified when comparing their nominal compositions with those obtained experimentally by X-ray fluorescence spectrometry. This shows that the tested phosphorus precursors are viable to the synthesis conditions that were settled, comprising isotherms from 1 to 8 h and temperature of  $\sim 1000$  °C. Considering the nature of the evaluated precursors,  $\text{CaHPO}_4$  proved to be the best chemical for these synthesis conditions because of its easy handling and low hygroscopicity. Thus, it was possible to establish a simple and reproductive route for the preparation of bioactive ceramics that can be exploited in different applications in tissue engineering.

**Keywords:** Bioactive ceramic; Phosphorus precursor; Solid-state reaction.



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	14
<b>2 OBJETIVO</b> .....	16
2.1 OBJETIVO GERAL .....	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	16
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	17
3.1 CERÂMICAS BIOATIVAS .....	17
3.2 CERÂMICAS BIOATIVAS DO SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ .....	19
3.3 PRINCIPAIS MÉTODOS DE SÍNTESE .....	21
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	24
4.1 REAGENTES .....	24
4.2 FORMULAÇÕES .....	24
4.3 TRATAMENTOS TÉRMICOS .....	25
4.2 CARACTERIZAÇÃO .....	25
4.2.1 Termogravimetria .....	25
4.2.2 Difração de raios X .....	26
4.2.3 Espectrometria de fluorescência de raios X .....	26
4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura .....	266
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	27
5.1 PREPARAÇÃO DAS MISTURAS REACIONAIS .....	27
5.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS .....	29
5.3 CARACTERIZAÇÃO .....	31
5.3.1 Difração de raios X .....	38
5.3.2 Espectrometria de fluorescência de raios X .....	38
5.3.3 Microscopia eletrônica de varredura .....	40
<b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	42
<b>7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	43
<b>8. REFERÊNCIAS</b> .....	44

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Estrutura hierárquica do tecido ósseo .....	18
<b>Figura 2.</b> Diagrama ternário SiO <sub>2</sub> -CaO-Na <sub>2</sub> O mostrando a relação existente entre composição e índice de bioatividade.....	20
<b>Figura 3.</b> Representação de uma reação no estado sólido envolvendo a mistura de pós.....	22
<b>Figura 4.</b> Amostra de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> exposta ao ambiente durante teste de pesagem.....	27
<b>Figura 5.</b> Aglomeração formada na mistura reacional contendo P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	28
<b>Figura 6.</b> Curvas TG/DTA da mistura reacional de referência (amostra P0).....	29
<b>Figura 7.</b> Exemplo de amostra com heterogeneidades após tratamento térmico .....	31
<b>Figura 8.</b> Difratoformas de raios X das amostras P0 e P2.50 preparadas com os diferentes precursores de fósforo: ● = Na <sub>2</sub> CaSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (PDF#77-2189); ■ β-NaCaPO <sub>4</sub> (PDF#29-1193) / β-Na <sub>2</sub> Ca <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) (PDF#32-1053).....	32
<b>Figura 9.</b> Difratoformas de raios X do hidrogeno fosfato de cálcio tratado em diferentes condições para conversão em β-pirofosfato de cálcio: ● = CaHPO <sub>4</sub> (PDF#70-360); ○ = β-Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (PDF#9-346).....	34
<b>Figura 10.</b> Difratoformas de raios X das amostras P0, P0.25, P0.50, P0.75, P1 e P2.50: ○ = Na <sub>2</sub> CaSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (PDF#77-2189); ● = β-NaCaPO <sub>4</sub> (PDF#29-1193) / β-Na <sub>2</sub> Ca <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) (PDF#32-1053). .....	35
<b>Figura 11.</b> Difratoformas de raios X das amostras S1 tratadas em diferentes condições: ● = β-NaCaPO <sub>4</sub> (PDF#29-1193).....	36
<b>Figura 12.</b> Difratoformas de raios X das amostras S2 tratadas em diferentes condições: ● = β-NaCaPO <sub>4</sub> (PDF#29-1193) / β-Na <sub>2</sub> Ca <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) (PDF#32-1053).....	37
<b>Figura 13.</b> Microscopia eletrônica de varredura das amostras P0, P0.25, P0.50, P0.75, P1 e P2.50 (sintetizada com o CaHPO <sub>4</sub> ).....	41

**LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 1.</b> Reagentes utilizados na síntese das cerâmicas bioativas .....	24
<b>Tabela 2.</b> Identificação das amostras.....	245
<b>Tabela 3.</b> Resultado da análise química por FRX das amostras P0 e P2.50 preparadas com os diferentes precursores de fósforo (normalizado para 100%) .....	39

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

UNILA	Universidade Federal da Integração Latino-Americana
UNIOESTE	Universidade Estadual do Oeste do Paraná
LADEMA	Laboratório de Desempenho, Estruturas e Materiais
LICF	Laboratório Interdisciplinar de Ciências Físicas
LEAM	Laboratório Multiusuário Engenharia Enedina Alves Marques
PTI	Parque Tecnológico Itaipu
HCA	Hidroxicarbonatoapatita
HA	Hidroxiapatita
DRX	Difração de raios X
FRX	Fluorescência de raios X
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
TG	Termogravimetria
IB	Índice de bioatividade

## 1 INTRODUÇÃO

As cerâmicas são fontes importantes de biomateriais para utilização na área biomédica. As cerâmicas com essa finalidade são chamadas de biocerâmicas e têm tido grande desenvolvimento nos últimos anos (KOKUBO, 2008, VALLET-REGÍ, 2014). Com um papel fundamental para a melhoria da qualidade de vida da população, principalmente nos setores de ortopedia e odontologia, as biocerâmicas podem ser classificadas em função do tipo de interação que fazem com os tecidos. Assim, em termos gerais, elas são agrupadas como sendo de primeira, segunda ou terceira geração.

O estudo das biocerâmicas de primeira geração teve início na década de 1960, quando o objetivo era obter materiais com a menor reatividade possível. Exemplos desse tipo de biocerâmica são a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e a zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ), muito utilizadas devido ao alto desempenho mecânico, excelente resistência à corrosão e ao desgaste, não toxicidade e biocompatibilidade *in vivo*. A partir da década de 1970, uma nova vertente foi direcionada para a obtenção de materiais que apresentassem interação favorável com os tecidos vivos. Composições específicas de fosfatos, vidros e vitrocerâmicas são alguns exemplos dessas biocerâmicas de segunda geração, que são amplamente usadas para reparação tecidual. Uma vez que esses materiais são elaborados para serem bioativos ou reabsorvíveis, a terceira geração de biocerâmicas vem combinando essas duas características em busca de materiais que, ao entrarem em contato com os tecidos, estimule a sua regeneração. Nessa categoria se encontram muitas das biocerâmicas de segunda geração, que são bioativas, mas com diferentes configurações, tais como *scaffolds* e sistemas híbridos organoinorgânicos envolvendo diversos polímeros, fármacos, células e/ou moléculas ativas para aplicação na engenharia de tecidos (VALLET-REGÍ, 2014).

As cerâmicas bioativas (alvo desse estudo) são materiais que possuem a capacidade de se ligarem ao tecido por meio de uma camada de hidroxicarbonatoapatita (HCA) que se forma em sua superfície (HENCH, 1998; 2016). A formação da camada de HCA ocorre na presença de fluidos corporais e ela é equivalente à fase mineral do osso, promovendo a adesão e proliferação de células que podem atuar na reparação do tecido em uma eventual necessidade (AL-HARBI et al., 2021; CANNIO et al., 2021, KOKUBO, 2008, VALLET-REGÍ, 2014). Vale mencionar que além do tecido ósseo (tecido duro), esses materiais também podem estimular a reparação de tecidos moles, como tecido cardíaco, tecido pulmonar, tecido epitelial, tecido nervoso e ligamentos (MAZZONI et al., 2021).

Existe uma grande diversidade de cerâmicas bioativas, possuindo diferentes composições e estruturas, além de poderem ser conformadas de várias formas dependendo da aplicação, incluindo pós, peças densas ou porosas, misturas, cimentos injetáveis e revestimentos. Dessa forma, as pesquisas nessa área são de característica eminentemente interdisciplinar, em que não apenas o desenvolvimento de novos materiais tem sido relevante. O aprimoramento dos processos de produção para aqueles materiais já existentes também tem ganhado uma importância considerável, uma vez que os resultados desses trabalhos propiciam que suas potencialidades possam ser mais facilmente exploradas e que eles tenham um custo mais acessível. Assim, neste estudo, foi avaliado diferentes precursores de fósforo para a síntese de cerâmicas bioativas do sistema  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$  com composição similar ao do Bioglass<sup>®</sup>, material que é tido como uma referência no segmento de cerâmicas bioativas. A rota de síntese utilizada envolveu processos difusionais no estado sólido e foi escolhida por ser um método simples (experimentalmente) e de fácil implementação, apesar de ser mais amplamente explorado para a preparação de cerâmicas bioativas da classe dos fosfatos, como é o caso do beta-fosfato tricálcico (TCP,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) e hidroxiapatita (HA,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ). Ainda que possuam notáveis propriedades e muitas aplicações clínicas (KOKUBO, 2008; VALLET-REGÍ, 2014), esses fosfatos não exibem a mesma bioatividade que o Bioglass<sup>®</sup> e materiais correlatos.

## 2 OBJETIVO

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste estudo foi a síntese e caracterização de cerâmicas bioativas do sistema  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$  com diferentes precursores de fósforo por uma rota envolvendo processos difusionais no estado sólido.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- i) Avaliar a viabilidade de uso dos precursores  $\text{CaHPO}_4$ ,  $\text{P}_2\text{O}_4$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$  na síntese de cerâmicas bioativas compostas pela fase principal que se forma com a cristalização do Bioglass<sup>®</sup> via processos difusionais no estado sólido;
- ii) Definir as melhores condições de tempo e temperatura para a síntese de amostras com diferentes teores de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ;
- iii) Verificar o máximo teor de fósforo suportado pelo sistema sem a formação de fases secundárias.
- iv) Avaliar a fixação de  $\text{P}_2\text{O}_5$  nas amostras por meio de análise química.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 CERÂMICAS BIOATIVAS

As biocerâmicas são materiais muito importantes para o setor biomédico e têm tido grande desenvolvimento nos últimos anos (VALLET-REGÍ, 2014). Com um papel fundamental para a melhoria da qualidade de vida da população, principalmente nos setores de ortopedia e odontologia, as biocerâmicas podem ser classificadas em função do tipo de interação que fazem com os tecidos. Dessa forma, elas podem ser classificadas como bioinerte, bioativas e bioabsorvíveis (VALLET-REGÍ, 2014). As bioinertes são aquelas toleradas pelo organismo e que ao serem implantadas não desencadeiam mudanças significativas no meio fisiológico e nem na região do implante. No entanto, esses materiais tendem a ser envolvidos por uma cápsula fibrosa que o isolam do meio vivo, prevenindo possíveis interações adicionais que possam vir a ocorrer com os tecidos. A espessura dessa camada fibrosa depende de fatores como as condições do implante, tecido e carga mecânica existente na interface. As cerâmicas bioativas são aquelas que induzem uma resposta específica em sua interface quando em contato com os tecidos, resultando na formação de uma ligação sem a presença de invólucros fibrosos. No caso dos tecidos ósseos essa fixação bioativa se dá pela formação de uma camada de HCA sobre a superfície do implante, da qual exibe semelhança química e estrutural com a fase mineral do osso. Formação de ligação com tecidos conectivos moles também pode ocorrer, desde que a velocidade de formação dessa camada seja suficientemente rápida para a interação (HENCH, 1998a). Por fim, as cerâmicas bioabsorvíveis apresentam degradação progressiva no organismo com o tempo, sendo lentamente substituídas pelos tecidos onde são implantadas. Muitas das cerâmicas bioativas apresentam essa característica, sendo importantes para certas aplicações clínicas em função de serem desnecessárias intervenções cirúrgicas posteriores.

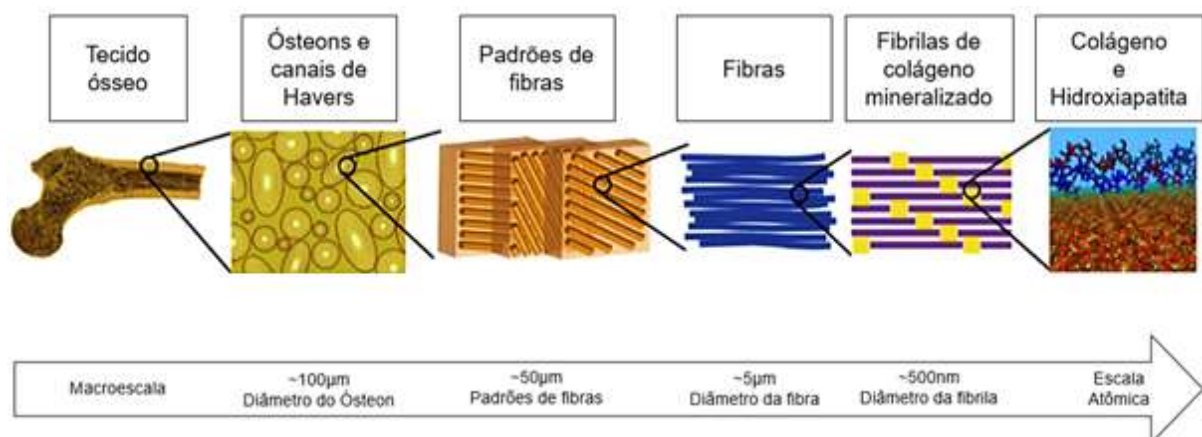
As cerâmicas bioativas, que são o foco deste estudo, vêm sendo estudadas a mais de 50 anos. O termo bioatividade foi usado pela primeira vez para descrever a habilidade que certas composições de vidros têm de se ligarem ao tecido circundante ao implante, devido a formação da camada de HCA em sua superfície. O primeiro vidro bioativo e o mais estudado é conhecido mundialmente por sua marca registrada Bioglass® e foi desenvolvido pelo Prof. L. L. Hench na Universidade da Flórida em 1969 (HENCH, 1998a,b; 2016). O Bioglass® é um vidro silicato de composição



$45\text{SiO}_2-24,5\text{CaO}-24,5\text{Na}_2\text{O}-6\text{P}_2\text{O}_5$  (% em massa), também referenciado como biovidro 45S5. Hoje, sabe-se que outros materiais também podem ser bioativos, como diferentes composições de vidro, vitrocerâmicas, alguns fosfatos e até mesmo o titânio e algumas de suas ligas, desde que a superfície esteja sob certas condições de tratamento (EGE; ZHENG; BOCCACCINI, 2022; KOKUBO, 2008; VALLET-REGÍ, 2014).

Portanto, uma cerâmica bioativa pode ser um material vítreo como os biovidros, parcialmente vítreo como as vitrocerâmicas ou cristalino como os vários fosfatos de cálcio existentes. Conseqüentemente, elas irão possuir propriedades distintas, mas que podem ser atrativas para inúmeras aplicações clínicas, tais como resistência mecânica, bioatividade, biocompatibilidade, biodegradabilidade e ação antibacteriana, além de poderem estimular hemostasia, osteogênese e angiogênese (AL-HARBI et al., 2021; EGE; ZHENG; BOCCACCINI, 2022; HENCH, 2016; MARGHUSSIAN, 2015; MAZZONI et al., 2021). Por exemplo, a HA tem sido útil para várias aplicações médicas, incluindo implantes para reparo e reconstrução de ossos, engenharia de tecidos, terapias contra câncer, administração controlada de medicamentos e como agente para bioimagem (GHIASI et al., 2020). O grande interesse no uso da HA como biocerâmica começa pela sua grande semelhança química com o componente mineral do tecido ósseo, como mostra a Figura 1. Além disso, a sua biocompatibilidade e bioatividade intrínsecas, síntese relativamente simples (incluindo a preparação de nanopartículas com tamanhos e formas específicas), fácil funcionalização superficial e capacidade de carregamento com uma ampla gama de agentes terapêuticos configuram vantagens sobre muitas outras biocerâmicas (GHIASI et al., 2020, KOKUBO, 2008; VALLET-REGÍ, 2014).

**Figura 1.** Estrutura hierárquica do tecido ósseo.



Fonte: Adaptado (WANG; YEUNG, 2017)

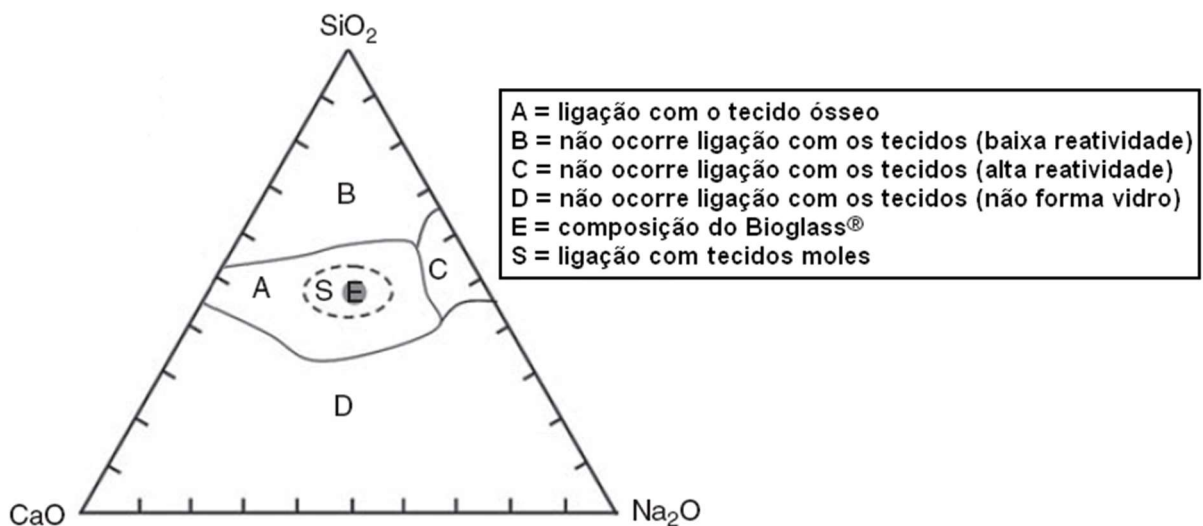
Embora a HA apresente vários benefícios, algumas de suas deficiências em relação à bioatividade e atividade antibacteriana precisam ser superadas para direcionar seu uso para aplicações mais específicas. Assim, a HA dopada com certos íons tem sido muito pesquisada para melhorar essas questões, além de sua associação com partículas de vidros bioativos para a formulação de compósitos (FILIP et al., 2022; LEE; KIM, 2006). Os vidros bioativos são materiais que interagem de forma muito mais rápida com os tecidos, existindo atualmente inúmeras composições elaboradas para aplicações mais específicas (AL-HARBI, et al., 2021, EGE; ZHENG; BOCCACCINI, 2022; KOKUBO, 2008; VALLET-REGÍ, 2014). Ao contrário dos materiais cristalinos como a HA, os vidros bioativos não apresentam ordem de longo alcance e simetria significativa em seu arranjo atômico, mas podem ser cristalizados de maneira controlada por meio de processamento envolvendo tratamentos térmicos (BOCCACCINI, A. R. et al., 2007; BOCCARDI, et al., 2016; PEITL, O.; ZANOTTO, E. D.; HENCH, 2001; VALLET-REGÍ, 2014). Assim, pela cristalização controlada de vidros é possível obter vitrocerâmicas com pelo menos um tipo de fase cristalina funcional e um vidro residual, melhorando seu desempenho mecânico e muitas outras propriedades. Nesse caso, as características de interação biológica do material tornam-se dependente das fases cristalinas formadas e da fração vítrea residual. Logo, para algumas composições, o processo de cristalização pode reduzir a bioatividade do material, mas não necessariamente o fará, sendo possível obter materiais policristalinos com desempenho comparável ao do Bioglass<sup>®</sup>, material já amplamente testado em inúmeras aplicações clínicas (CANNIO et al., 2021).

### 3.2 CERÂMICAS BIOATIVAS DO SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$

As cerâmicas bioativas do sistema  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$  são caracterizadas principalmente por sua elevada bioatividade (HENCH, 1998b). Como já mencionado, o material bioativo mais testado que se tem conhecimento é o Bioglass<sup>®</sup>, cuja composição  $45\text{SiO}_2\text{-}24,5\text{CaO}\text{-}24,5\text{Na}_2\text{O}\text{-}6\text{P}_2\text{O}_5$  (% em massa) é pertencente a esse sistema. Em se tratando da composição, tem sido observado na literatura que somente uma série muito limitada promove um alto índice de bioatividade (IB), que pode ser relacionado ao tempo, t, em dias, para que mais de 50% da superfície do material esteja ligada ao tecido ( $\text{IB} = 100/t_{0,5}$ ). A HA, por exemplo, apresenta esse índice muito inferior ao de alguns vidros bioativos. O índice de bioatividade reportado para a HA é 3,1, já o

Bioglass<sup>®</sup> possui um índice de 12,5 (HENCH, 1998b). Dessa forma, enquanto o Bioglass<sup>®</sup> levaria cerca de 8 dias para que 50% de sua superfície esteja ligada ao tecido, a HA levaria cerca de 32 sob as mesmas condições. Nesse caso, se fazendo notar a influência tanto da composição como da estrutura dos materiais. Uma relação entre composição e bioatividade para vidros do sistema  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ , obtidos pelo processo de fusão/solidificação é mostrada na Figura 2, sendo assumida concentração constante de 6% em massa de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . No diagrama, as delineações no centro estão indicando limite cinético e não limite de equilíbrio de fases.

**Figura 2.** Diagrama ternário  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$  mostrando a relação existente entre composição e índice de bioatividade.



Fonte: Adaptado de (HENCH, 1998; KOKUBO, 2008)

Na região central do diagrama mostrado na Figura 2 (região E) se encontram as composições dos vidros que exibem o maior índice de bioatividade. As composições que contêm de 52 a 60% em massa de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) apresentam taxas de ligação mais lentas com o tecido ósseo. Acima de 60% de  $\text{SiO}_2$  (região B), não há formação de ligação com o tecido, assumindo o material comportamento bioinerte, termo comumente utilizado para aqueles materiais que, ao serem implantados no organismo, apresentam uma resposta interfacial mínima que não resulta na ligação ou na rejeição do tecido hospedeiro, havendo apenas formação de uma membrana de tecido fibroso ao redor do material com o propósito de isolá-lo (HENCH, 1998a; KOKUBO, 2008; VALLET-REGÍ, 2014), prevenindo dessa forma possíveis interações adicionais. Contudo, com

o aumento da área de superfície do material, que pode ser conseguido a partir de seu processamento com diferentes métodos de síntese, como é o caso do processo sol-gel, a concentração de  $\text{SiO}_2$  pode ser ampliada conservando-se ainda elevados índices de bioatividade (HENCH, 1998a; KOKUBO, 2008; VALLET-REGÍ, 2014).

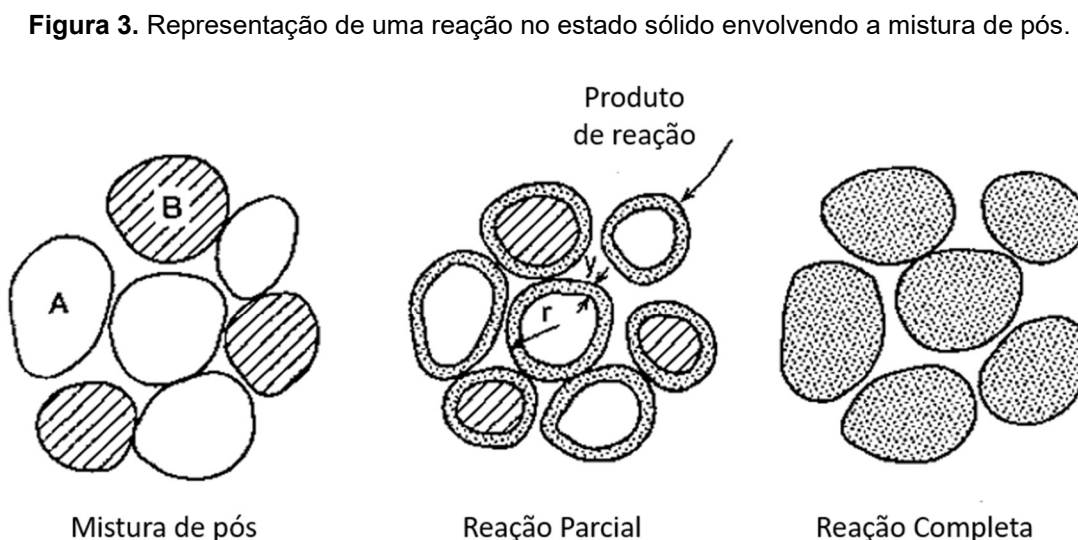
Em relação a estrutura, geralmente um maior índice de bioatividade é alcançado com materiais vítreos. No entanto, esses materiais têm propriedades mecânicas limitadas, impedindo a sua ampla utilização. Por outro lado, as cerâmicas bioativas parcial ou totalmente cristalinas possuem propriedades mecânicas superiores às dos vidros, porém a introdução de cristalinidade no material pode reduzir o seu IB. As primeiras vitrocerâmicas combinando elevada bioatividade e desempenho mecânico, com composição similar ao Bioglass<sup>®</sup>, foram reportadas na década de 2000 (PEITL, O.; ZANOTTO, E. D.; HENCH, 2001). A fase cristalina formada foi o silicato  $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ , permanecendo o  $\text{P}_2\text{O}_5$  na matriz vítrea e/ou como solução sólida. Anos depois, outros pesquisadores (LEFEBVRE, L. et al., 2007 e 2008) indicaram a formação da fase  $\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$  em vez de  $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$  com a cristalização de vidros similares. Ambas as fases são comumente associadas à cristalização desses vidros bioativos, uma vez que elas podem formar soluções sólidas  $\text{Na}_{3-x}\text{Ca}_{1.5+0.5x}\text{Si}_3\text{O}_9$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), além de possuírem difratogramas de raios X similares. Os fosfatos  $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$  ou  $\beta\text{-NaCaPO}_4$  costumam ser associados a fase secundária que normalmente se forma em cerâmicas bioativas desse sistema (BOCCACCINI, A. R. et al., 2007; BOCCARDI, E. et al., 2016; LEFEBVRE, L. et al., 2007 e 2008; SIQUEIRA; ZANOTTO, 2011). Essa não é uma questão simples, pois a concentração de fósforo nessas biocerâmicas normalmente é igual ou menor que aquela presente no Bioglass<sup>®</sup> (6% em massa), propiciando apenas a formação de uma pequena fração de fosfato. Isso torna a indexação da fase difícil, além dos fosfatos  $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$  e  $\beta\text{-NaCaPO}_4$  também possuírem difratogramas de raios X muito semelhantes.

### 3.3 PRINCIPAIS MÉTODOS DE SÍNTESE

As biocerâmicas podem ser obtidas empregando diferentes métodos de síntese (KOKUBO, 2008; VALLET-REGÍ, 2014). Em se tratando de cerâmicas bioativas do sistema  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ , dois métodos têm sido mais comumente empregados. Um deles é o método de fusão/solidificação, que envolve a fusão de matérias-primas

ou reagentes, seguido de um resfriamento suficientemente rápido para se evitar a cristalização e resultar em materiais vítreos, incluindo fibras, peças monolíticas ou partículas (por meio de moagem). Quando o interesse é a preparação de vitrocerâmicas, normalmente o material, já conformado, é reaquecido acima da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) para que a cristalização ocorra de forma controlada. O outro método é o processo sol-gel, abrangendo diversas rotas de síntese que se caracterizam por reações entre precursores moleculares e/ou coloidais em solução (FIUME et al. 2020, HENCH, 1998ab; KOKUBO, 2008; MEZAHİ et al., 2013; SIQUEIRA; PEITL; ZANOTTO, 2011; VAFA.; BAZARGAN-LARI; BAHROLOLOOM, 2021; VALLET-REGÍ, 2014).

Para este estudo, o método de síntese selecionado não envolveu fusão e nem reações em solução, como no caso do processo sol-gel. O método escolhido foi a rota cerâmica tradicional, envolvendo processos difusionais no estado sólido. Como o interesse foi a obtenção de cerâmicas cristalinas, esse método se mostrou atrativo por ser simples (experimentalmente) e de mais fácil implementação do que aqueles que foram mencionados anteriormente. Um processo clássico que permite a descrição de alguns dos princípios envolvidos nesse método de síntese é a calcinação, regida basicamente por reações de decomposição e usada para a produção de óxidos a partir de sais metálicos. Em geral, as reações resultam em um óxido e produtos gasosos, tais como o  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (RAHAMAN, 2003). Em processos voltados para a síntese de cerâmicas multicomponentes, um sistema simples pode ser representado por uma reação estequiométrica entre duas fases (A e B) resultando em uma terceira (C), como mostra a ilustração da Figura 3.



Fonte: Adaptado de (RAHAMAN, 2003)

Logo após o início da reação, as fases A e B se tornam separadas pela formação da fase C entre suas interfaces. Para uma temperatura constante,  $T$ , a fase C tenderá a crescer em função do tempo,  $t$ , até que A e B sejam consumidas por completo. As reações envolvidas nesse processo são tidas pelo transporte de átomos, íons ou moléculas por meio dessas interfaces, seguindo um fluxo contrário ao de seu gradiente de concentração (RAHAMAN, 2003). Para que o processo possa ser bem-sucedido, é imprescindível que alguns fatores sejam levados em consideração. Dentre eles, podemos citar: as propriedades e natureza química dos reagentes e produtos, como higroscopia, ponto de fusão e se são orgânicos ou inorgânicos; granulometria dos pós; homogeneidade da mistura reacional; atmosfera de reação, se inerte, oxidante ou redutora; temperatura; e tempo de processamento. Para um mesmo tempo, por exemplo, a taxa de reação tenderá a diminuir com o aumento do tamanho das partículas, pois, em média, se aumentarão as distâncias para que a difusão ocorra. Outro ponto citado e de fundamental importância é a homogeneidade da mistura reacional, uma vez que apresenta influência no número relativo de contatos entre as partículas, dessa forma, afetando diretamente a difusão entre os reagentes e a capacidade de se produzir pós homogêneos e monofásicos.

A rota cerâmica tradicional é comum para a produção de cerâmicas bioativas pertencente a classe dos fosfatos (VALLET-REGÍ, 2014). No entanto, apesar de terem notáveis propriedades e de serem utilizadas em muitas aplicações médicas e odontológicas, como é o caso da HA (FILIP et al., 2022; GHIASI et al., 2020), essas biocerâmicas não exibem bioatividade como a dos materiais (composições) que se encontram na região S do diagrama mostrado na Figura 2, e que são o alvo deste estudo. Portanto, esse é um ponto que pode ser explorado, buscando-se as características que são de interesse para as biocerâmicas por meio de um método de síntese que se adequa perfeitamente à proposta do estudo.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 REAGENTES

A síntese dos materiais foi realizada pelo método cerâmico tradicional, envolvendo reações de decomposição e difusão no estado sólido. Os reagentes utilizados são mostrados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Reagentes utilizados na síntese das cerâmicas bioativas.

Reagente	Fórmula química	Procedência	Pureza*
Óxido de silício	SiO <sub>2</sub>	Mineração Santa Rosa	99,9%
Carbonato de cálcio	CaCO <sub>3</sub>	LabSynth	99,0%
Carbonato de sódio	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	LabSynth	99,5%
Hidrogeno fosfato de cálcio	CaHPO <sub>4</sub>	LabSynth	99,0%
Pentóxido de fósforo	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Dinâmica	98,0%
Ácido fosfórico	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Vetec	85,0%

\*Pureza mínima.

Fonte: Autor

### 4.2 FORMULAÇÕES

A composição nominal dos materiais sintetizados foi definida com base no Bioglass<sup>®</sup>, sendo feito um ajuste mínimo para favorecer a estequiometria da fase principal (Na<sub>2</sub>CaSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) que se forma a partir de sua cristalização. Para a formulação das misturas reacionais, foi utilizado o *software GlassPanacea*<sup>®</sup> (SIQUEIRA et al., 2018) para a determinação da quantidade estequiométrica de cada reagente. Após a pesagem dos reagentes em balança analítica (BEL M214-AiH) para a formulação de 25 g de material, eles foram colocados em frascos de polietileno e homogeneizados por ~ 24 h em um moinho de jarros (MARCONI, modelo MA 500/CF). Posteriormente, as misturas reacionais foram acondicionadas em cadinhos de alumina para a realização dos tratamentos térmicos utilizando um forno do tipo mufla (JUNG, modelo LF7012).

As amostras foram identificadas conforme o teor de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> incorporado, seguindo a relação mostrada na Tabela 2. A amostra P0 foi utilizada como referência, uma vez que não houve a adição de fósforo. A amostra P2.50 foi formulada para ter um teor de fósforo similar ao do Bioglass<sup>®</sup> (2.6% em mol ou 6% em massa) e foi usada para o teste com os diferentes precursores (CaHPO<sub>4</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), uma vez que

continha o maior teor de  $P_2O_5$ . Somente após a definição do melhor precursor é que as demais amostras foram sintetizadas. Adicionalmente também foi pretendido a síntese das fases secundárias  $\beta$ -NaCaPO<sub>4</sub> (S1) e  $\beta$ -Na<sub>2</sub>Ca<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>) (S2).

**Tabela 2.** Identificação das amostras.

Amostra	Identificação	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (% em mol)
Na <sub>2</sub> CaSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	P0	—
Na <sub>2</sub> CaSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>   0,25	P0.25	0,25
Na <sub>2</sub> CaSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>   0,50	P0.50	0,50
Na <sub>2</sub> CaSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>   0,75	P0.75	0,75
Na <sub>2</sub> CaSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>   1,00	P1	1,00
Na <sub>2</sub> CaSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>   2,50	P2.50	2,50
$\beta$ -NaCaPO <sub>4</sub>	S1	25,0
$\beta$ -Na <sub>2</sub> Ca <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> )	S2	14,29

Fonte: Autor

### 4.3 TRATAMENTOS TÉRMICOS

As misturas reacionais, acondicionadas nos cadinhos de alumina, foram submetidas a tratamentos térmicos sob atmosfera oxidante (ar natural) em diferentes tempos, de acordo com o resultado da análise térmica de uma das misturas reacionais (P0) e também a partir da análise de dados da literatura (ABBASI; HASHEMI, 2014; SIQUEIRA; ZANOTTO, 2011). Os tratamentos contaram com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, seguido de isoterma na temperatura final do processo (1000 – 1300 °C) por tempos de até 480 min. Após o resfriamento natural no forno, as amostras foram submetidas a moagem manual em almofariz de ágata, sendo selecionados pós com tamanho de partículas menores que 100  $\mu$ m para caracterização.

### 4.2 CARACTERIZAÇÃO

#### 4.2.1 Termogravimetria

A análise térmica (TG/DTG) da mistura reacional (amostra P0) foi realizada em um equipamento DTG-60 sob atmosfera oxidante de ar sintético, com



fluxo de gás de ~ 50 mL/min. A análise envolveu aproximadamente 25 mg de amostra e uma taxa de aquecimento de 10 °C/min desde a temperatura ambiente até 1000 °C, possibilitando a definição da temperatura inicial dos tratamentos térmicos para a formação das fases cristalinas de interesse.

#### 4.2.2 Difração de raios X

A caracterização das fases cristalinas formadas após a realização dos tratamentos térmicos das misturas reacionais foi realizada por difração de raios X (DRX). Para isso, foi usado um difratômetro PANalytical EMPYREAN, operando com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0,15418$  nm) e contando com um detector de alta resolução. Os difratogramas foram obtidos na faixa de  $2\theta$  de 10 a 70°, em modo contínuo, a 10°/min.

#### 4.2.3 Espectrometria de fluorescência de raios X

A composição química dos materiais sintetizados foi determinada pela técnica de espectrometria de fluorescência de raios X (FRX). Para isso, amostras com granulometria < 100  $\mu\text{m}$  foram selecionadas e conformadas como pastilhas após fusão com os fundentes metaborato e tetraborato de lítio (80-20%, m/m) em cadinho de platina. As análises foram realizadas em um espectrômetro de fluorescência de raios X sequencial Philips modelo PW 2404. A intensidade de um conjunto de linhas foi medida com o aplicativo SUPERQ e correções de efeito matriz foram efetuadas com o aplicativo UNIQUANT.

#### 4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura

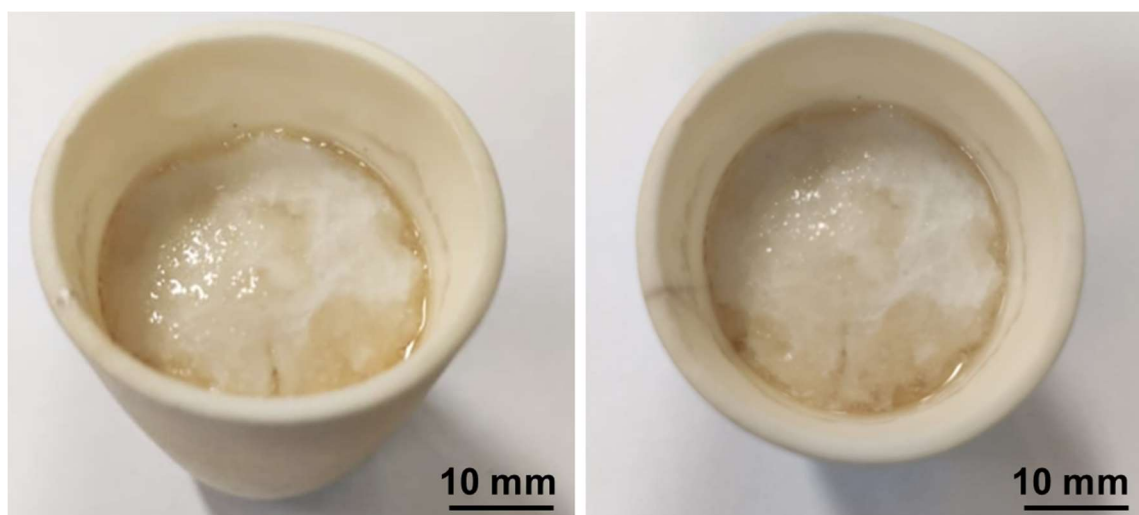
A caracterização morfológica das amostras foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras foram recobertas por uma fina camada de ouro tornando a superfície condutora de elétrons, sendo então analisadas em um microscópio Zeiss, modelo EVO-MA10.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 PREPARAÇÃO DAS MISTURAS REACIONAIS

Durante o primeiro teste de pesagem dos reagentes, houve certas dificuldades para o manuseio de alguns deles pelo fato de absorverem umidade do ar. No caso do  $\text{SiO}_2$  e  $\text{CaHPO}_4$ , por serem pouco higroscópicos, a pesagem ocorreu sem maiores problemas. A dificuldade de pesagem aumentou em relação ao  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{NaCO}_3$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$ , respectivamente. Por absorverem certa quantidade de umidade do ar ao serem expostos ao ambiente, é comum a formação de aglomerados, o que pode levar ao desvio da estequiometria desejada devido a massa extra de água que é incorporada no sistema. Mensurar esse teor de água extra no sistema com exatidão não é simples, por isso, antes de fazer a formulação, os reagentes  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaHPO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{NaCO}_3$  foram colocados em estufa a uma temperatura de  $100\text{ }^\circ\text{C}$  por aproximadamente 24 h, a fim de eliminar o máximo de umidade possível antes da pesagem. O  $\text{SiO}_2$  e  $\text{CaHPO}_4$ , mesmo não sendo muito problemáticos em relação a umidade como os demais reagentes, também foram armazenados em estufa para padronizar o processo. Já o  $\text{P}_2\text{O}_5$  não foi armazenado porque ele é um caso especial, exigindo maior atenção para ser manuseado. Além de ser muito higroscópico (ver Figura 4), a absorção de umidade pelo  $\text{P}_2\text{O}_5$  é um processo exotérmico, podendo ocasionar irritação de pele e lesões oculares caso haja algum descuido durante o manuseio. Por ser muito reativo, o seu contato direto com a pele deve ser evitado, devendo a região afetada ser lavada com água abundante.

**Figura 4.** Amostra de  $\text{P}_2\text{O}_5$  exposta ao ambiente durante teste de pesagem.



Fonte: Autor

Como pode ser observado na Figura 4, o  $P_2O_5$  retirado do frasco e exposto ao ambiente apresentou a formação de um filme líquido em sua superfície em poucos minutos. Dessa forma, não podendo ser seco em estufa sob condições normais. Para minimizar esse problema, o frasco contendo o  $P_2O_5$  foi mantido bem vedado e armazenado em um recipiente contendo agente dessecante (sílica gel) até o momento de uso. Para a ser utilizado, ele somente foi removido dessas condições durante a pesagem. No caso, a pesagem ocorreu de forma rápida a fim de se reduzir o máximo possível o seu tempo de exposição ao ambiente, uma vez que não havia no laboratório desumidificadores para o controle de umidade do ar no local de pesagem.

Após a pesagem e mistura do  $P_2O_5$  com os demais reagentes, ocorreu a formação de aglomerados na mistura reacional durante a etapa de homogeneização realizada no moinho de jarros, como pode ser observado na Figura 5. Isso ocorreu principalmente devido a higroscopicidade do  $P_2O_5$ , sendo, portanto, necessária uma etapa adicional de desaglomeração do sistema antes do tratamento térmico.

**Figura 5.** Aglomeração formada na mistura reacional contendo  $P_2O_5$ .



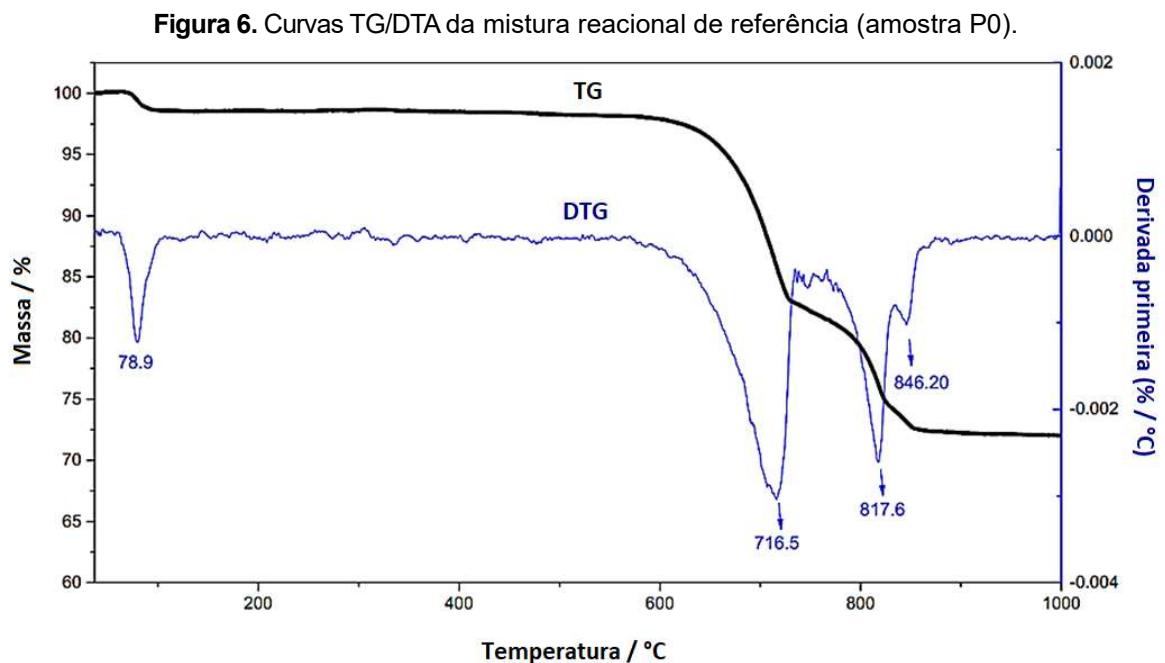
Fonte: Autor

Em relação a utilização do  $H_3PO_4$ , por ser uma substância líquida em condição ambiente, havia duas possibilidades de se coletar a quantidade estequiométrica necessária. Uma por meio da medição de volume e outra por meio da pesagem do líquido. Como a concentração de fósforo nas amostras com composição similar ao do

Bioglass® (2.6% em mol ou 6% em massa) é pequena e só foram sintetizados 25 g de amostra, a opção adotada foi a pesagem devido a maior facilidade. Com auxílio de um conta gotas, a massa necessária de  $H_3PO_4$  foi primeiramente pesada em um béquer. Um líquido ao ser misturado com pó tende a formar aglomerados, o que dificulta a homogeneização da mistura. Assim, para evitar problemas similares como no caso do  $P_2O_5$ , o  $H_3PO_4$  previamente pesado foi misturado com os demais reagentes no béquer e com ajuda de uma espátula o sistema foi pré-homogeneizado e os aglomerados foram desfeitos exercendo uma pequena pressão. Na sequência, a mistura foi acondicionada em um frasco de polietileno e homogeneizada no moinho de jarros por 24 h, seguindo o mesmo protocolo adotado para as outras amostras.

## 5.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS

O resultado da análise de TG/DTG da mistura reacional da amostra P0 é mostrado na Figura 6. Essa análise foi realizada para auxiliar na determinação da temperatura de tratamento das amostras para a formação das fases de interesse.



Fonte: Autor

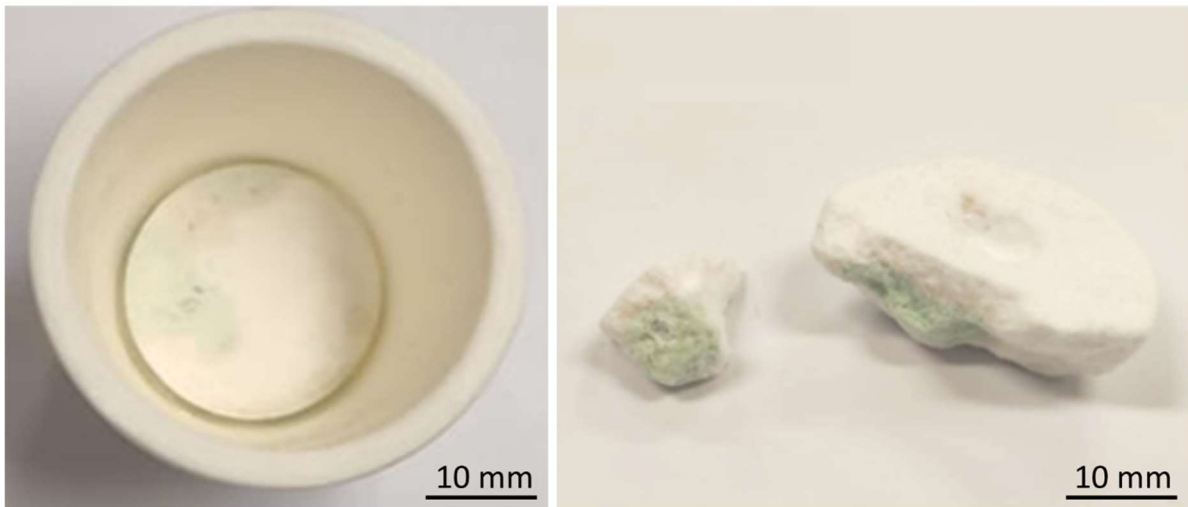
Como pode ser observado na Figura 6, em  $\sim 80^\circ C$  ocorreu uma perda de massa de  $\sim 1,5\%$  devido a eliminação de água fisicamente adsorvida na amostra.

Entre 600 e 900 °C houve a maior perda de massa (~ 23%), sendo correspondente a eliminação de CO<sub>2</sub> proveniente dos carbonatos utilizados na formulação. A partir de 900 °C o sistema se manteve praticamente inalterado em relação a variação de massa. Dessa forma, a temperatura de 1000 °C foi escolhida como isoterma para realização dos tratamentos, já que nessa temperatura os reagentes não têm mais decomposição, ficando aptos a reagirem entre si. O tempo de isoterma selecionado foi de 480 min com base em estudos anteriores (ABBASI; HASHEMI, 2014; SIQUEIRA; ZANOTTO, 2011), sendo ele um tempo suficiente para a formação da fase Na<sub>2</sub>CaSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. As condições de tratamento não se alteraram com a adição de fósforo no sistema a partir dos precursores testados, uma vez que o P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> já se encontra como óxido e perdas de massa devido a ele somente ocorreu em baixas temperaturas devido a eliminação de água. O P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se manteve estável no sistema como será discutido posteriormente. O demais precursores de fósforo (CaHPO<sub>4</sub> e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) também não interferiram nas condições do tratamento térmico, uma vez que suas temperaturas de decomposição ocorrem abaixo de 700 °C (DOSEN; GIESE, 2011; EL HAZZAT et al., 2021; LIDE, 2007; SCHOFIELD et al., 2004).

Para as amostras S1 e S2, as condições de tratamento foram um pouco diferentes, envolvendo tempos de 30, 60 e também 240 min, além de temperaturas superiores como 1100, 1200 e 1300 °C. Isso porque a formação das fases β-NaCaPO<sub>4</sub> e β-Na<sub>2</sub>Ca<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>) exigiram condições diferentes, como demonstrado na discussão da seção 5.3.1 Difração de raios X.

Por ser necessário altas temperaturas para que as reações no estado sólido se processem em um tempo razoável, normalmente são obtidos pós aglomerados e uma etapa posterior de moagem pode ser exigida, dependendo da granulometria de interesse. Além disso, reações incompletas, especialmente em pós mal homogeneizados, podem ocasionar a formação de fases indesejadas. Embora as misturas reacionais tenham ficado no moinho de jarros por ~ 24 h para homogeneização, após o tratamento térmico realizadas heterogeneidades foram observadas no sistema, como mostra a Figura 7. Para solucionar esse problema, os tratamentos térmicos passaram a ser feitos em duas etapas. Uma primeira etapa de pré-calcinação, envolvendo o aquecimento da amostra até 1000 °C a uma taxa de 10 °C/min, sem nenhum patamar. Após o resfriamento, as amostras foram desaglomeradas e homogeneizadas em almofariz de ágata para na sequência, voltarem ao forno. Assim, na segunda etapa, o tratamento estabelecido foi realizado normalmente, com aquecimento até a temperatura de patamar a uma taxa de 10 °C/min e permanecendo nessa temperatura conforme o tempo estabelecido.

**Figura 7.** Exemplo de amostra com heterogeneidades após tratamento térmico.



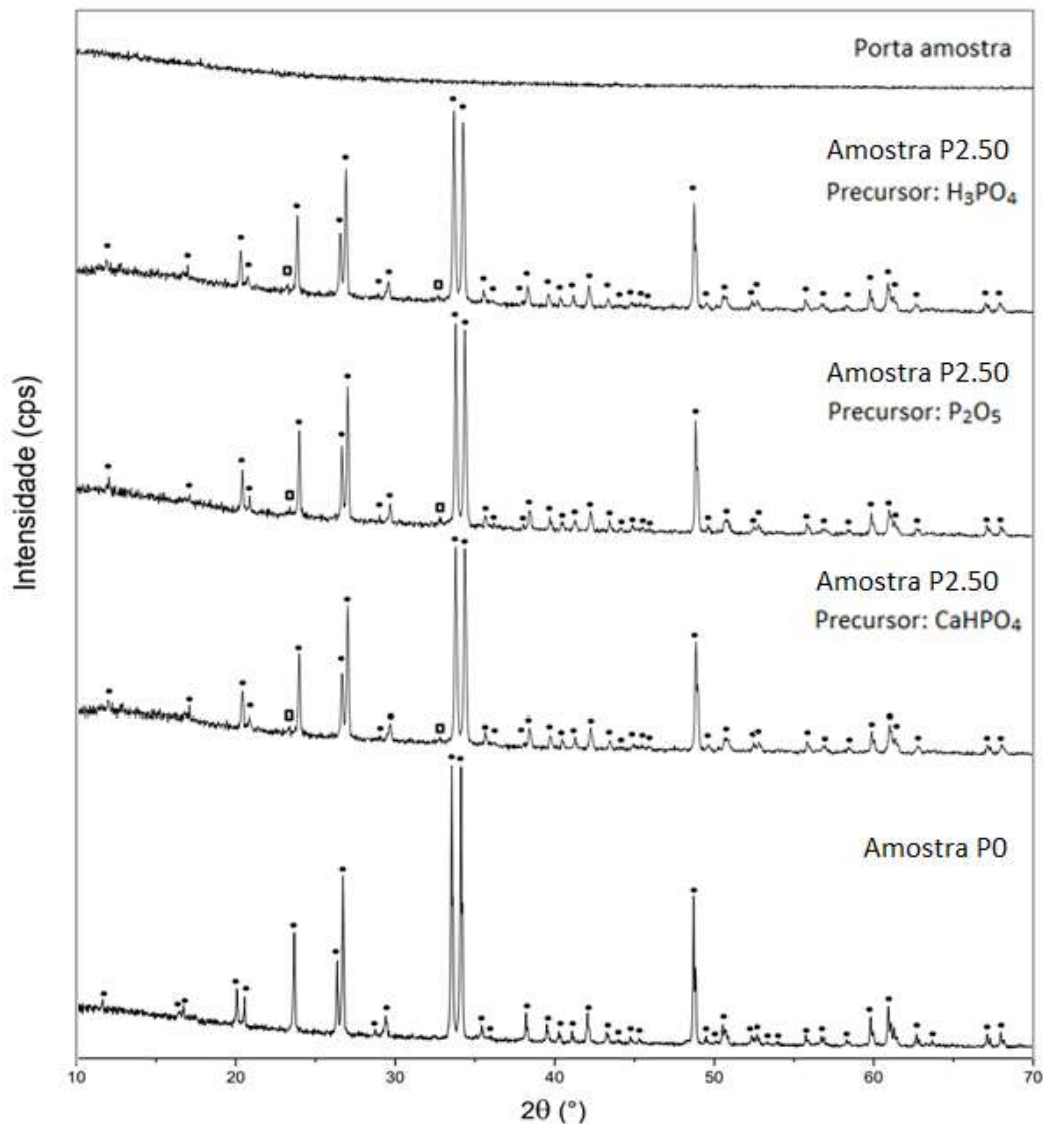
Fonte: Autor

### 5.3 CARACTERIZAÇÃO

#### 5.3.1 Difração de raios X

Na Figura 8 é mostrado os difratogramas de raios X das amostras P0 (sem adição de fósforo) e P2.50 preparadas com os diferentes precursores de fósforo. No caso da amostra P0, é possível observar que houve formação da fase  $\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$ , conforme a boa concordância dos picos com a ficha cristalográfica (PDF#77-2189) dessa fase. Isso indica que as condições de tratamento adotadas com base na curva de TG/DTA (Figura 6) e na análise de dados da literatura (ABBASI; HASHEMI, 2014; SIQUEIRA; ZANOTTO, 2011) formaram uma boa estratégia, permitindo alcançar com sucesso o objetivo de formação da fase  $\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$ . Para as amostras contendo 2,5% em mol de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , as condições de tratamento também foram suficientes para a formação da fase principal que se cristalizava no Bioglass<sup>®</sup>, não havendo influência dos diferentes precursores ( $\text{CaHPO}_4$ ,  $\text{P}_2\text{O}_4$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) testados. No entanto, picos de baixa intensidade relativos a uma fase secundária foram identificados nas regiões de 25 e 35°(2 $\theta$ ). Pela dificuldade de indexação desses picos de baixa intensidade e por ter sido identificado apenas dois, eles foram atribuídos a presença da fase  $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)$  (PDF#32-1053) ou  $\beta\text{-NaCaPO}_4$  (PDF#29-1193), de acordo com dados reportados na literatura (BOCCACCINI, A. R. et al., 2007; BOCCARDI, E. et al., 2016; LEFEBVRE, L. et al., 2007 e 2008; SIQUEIRA; ZANOTTO, 2011).

**Figura 8.** Difratogramas de raios X das amostras P0 e P2.50 preparadas com os diferentes precursores de fósforo: ● =  $\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$  (PDF#77-2189); ■  $\beta\text{-NaCaPO}_4$  (PDF#29-1193) /  $\beta\text{-Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)$  (PDF#32-1053).



Fonte: Autor

A presença de fase vítrea não foi observada nas amostras, uma vez que os difratogramas não apresentaram regiões com a presença de halos. O desvio da linha base verificado nos difratogramas entre aproximadamente 10 e 30°(2θ) foi atribuído ao porta amostra. Para chegar a essa conclusão, uma análise foi realizada com o porta amostra vazio, como ilustrado na Figura 8. Dessa forma, sendo possível verificar que esse desvio se repetiu em todas as análises realizadas, podendo então estar associado a alguma calibração do equipamento utilizado.

Por não ter sido observado influência dos precursores  $\text{CaHPO}_4$ ,  $\text{P}_2\text{O}_4$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$  na síntese, já que em todas as amostras se formaram as mesmas fases

( $\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$  e  $\beta\text{-Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)$  /  $\beta\text{-NaCaPO}_4$ ), constatamos num primeiro momento que todos esses precursores têm potencial para uso na síntese dessas biocerâmicas. Mas é importante frisar que o  $\text{P}_2\text{O}_5$  apresentou maior dificuldade de manuseio devido as suas características intrínsecas, assim como o  $\text{H}_3\text{PO}_4$  por ser um precursor líquido em condição ambiente. Já o hidrogeno fosfato de cálcio,  $\text{CaHPO}_4$ , também conhecido por sua fase mineralógica monetita, se mostrou o melhor precursor pelo fácil manuseio, não exigindo condições especiais para utilização como no caso do  $\text{P}_2\text{O}_5$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

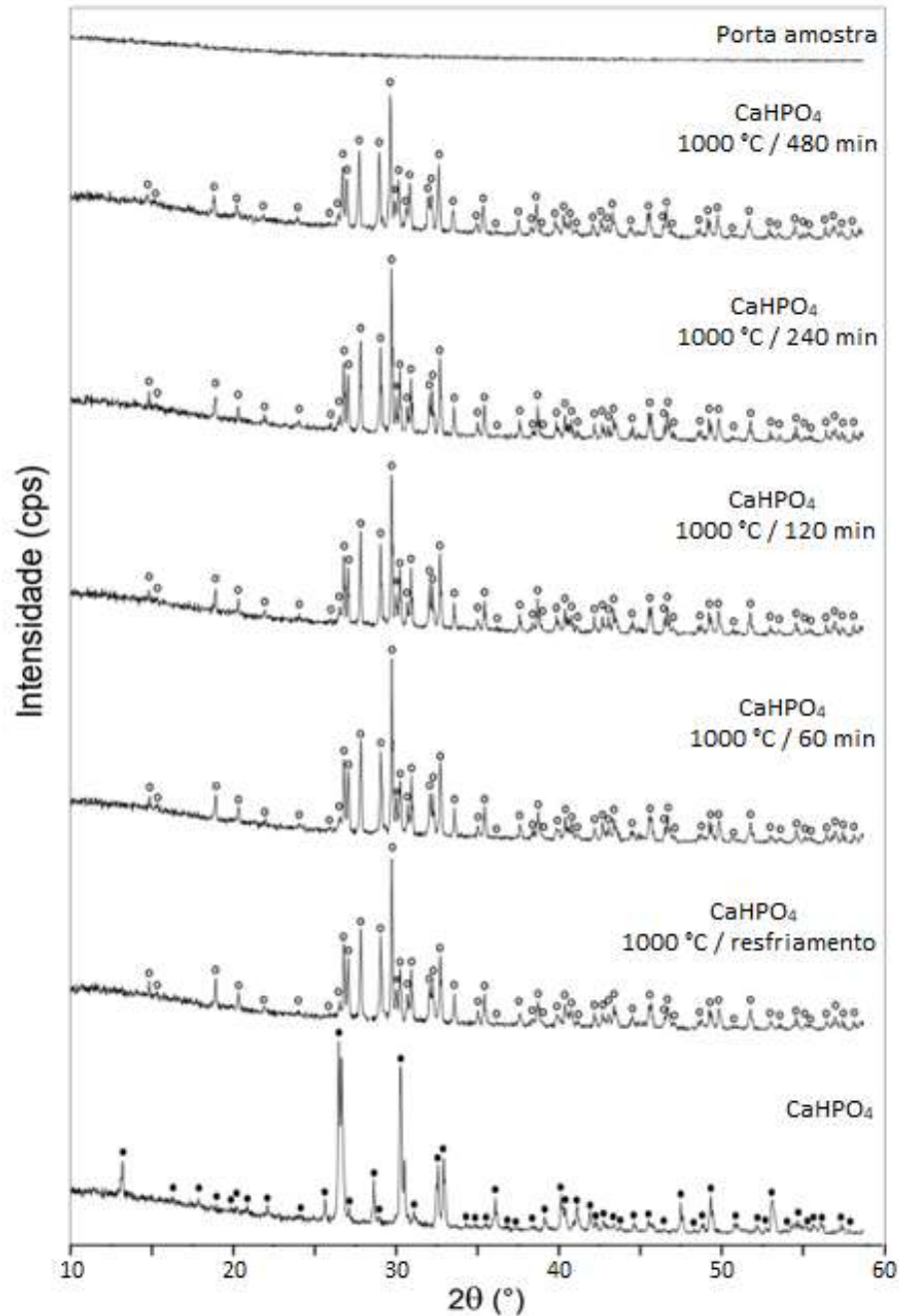
Vale mencionar que existem fosfatos similares ao  $\text{CaHPO}_4$  exibindo diferentes graus de hidratação, como é o caso da brushita ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). É reportado (VALLET-REGÍ, 2014) que ao se utilizar a brushita como reagente, a monetita poderá coexistir como impureza e vice-versa. Como essa mensuração não é uma tarefa simples, poderão ocorrer desvios na estequiometria por não se saber a quantidade exata de um e de outro que está sendo adicionada como impureza no sistema. Neste estudo, não observamos desvios significativos em relação a composição nominal pois o teor de fósforo nas amostras era modesto. De qualquer forma, uma discussão a esse respeito é relevante. Assim, alguns estudos (DOSEN; GIESE, 2011; EL HAZZAT et al., 2021; SCHOFIELD et al., 2004) sobre a conversão do  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  em  $\text{CaHPO}_4$  e depois em  $\beta$ -pirofosfato de cálcio ( $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) tem sido abordados. De forma simplificada, o  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  se decompõem entre 180 e 220 °C formando o  $\text{CaHPO}_4$ . Em ~ 700 °C ocorre a formação do  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , que é um fosfato anidro e estável em condição ambiente em se tratando da absorção de umidade. Por esse motivo, para a síntese de HA e  $\beta$ -TCP, por exemplo, existe a recomendação de se tratar o  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ou o  $\text{CaHPO}_4$  por várias horas em alta temperatura para a sua conversão em  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  antes de ser empregado na síntese (VALLET-REGÍ, 2014).

Para verificar essa questão, diferentes condições de tratamento foram realizadas com o  $\text{CaHPO}_4$  para conversão em  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , como demonstrado na Figura 9. Pôde ser observado que essa conversão não exige várias horas de tratamento, uma vez que com o simples aquecimento da amostra até 1000 °C (sem nenhum patamar), seguido de resfriamento, já foi suficiente para a obtenção do  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Tratamentos com isotermas de 60, 120, 240 e 480 min na temperatura de 1000 °C também foram realizados, confirmando o resultado anterior. Pelos difratogramas de raios X obtidos, nenhuma alteração foi observada, havendo uma boa concordância dos picos com a ficha cristalográfica padrão (PDF#9-346) da fase  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Portanto, esse é um resultado relevante, servindo de guia para aqueles interessados na obtenção do  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  a partir



do  $\text{CaHPO}_4$ , uma vez que foi demonstrado que não é necessário temperaturas acima de  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  e nem tempos prolongados para que a conversão aconteça.

**Figura 9.** Difratomogramas de raios X do hidrogeno fosfato de cálcio tratado em diferentes condições para conversão em  $\beta$ -pirofosfato de cálcio: ● =  $\text{CaHPO}_4$  (PDF#70-360); ○ =  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (PDF#9-346).

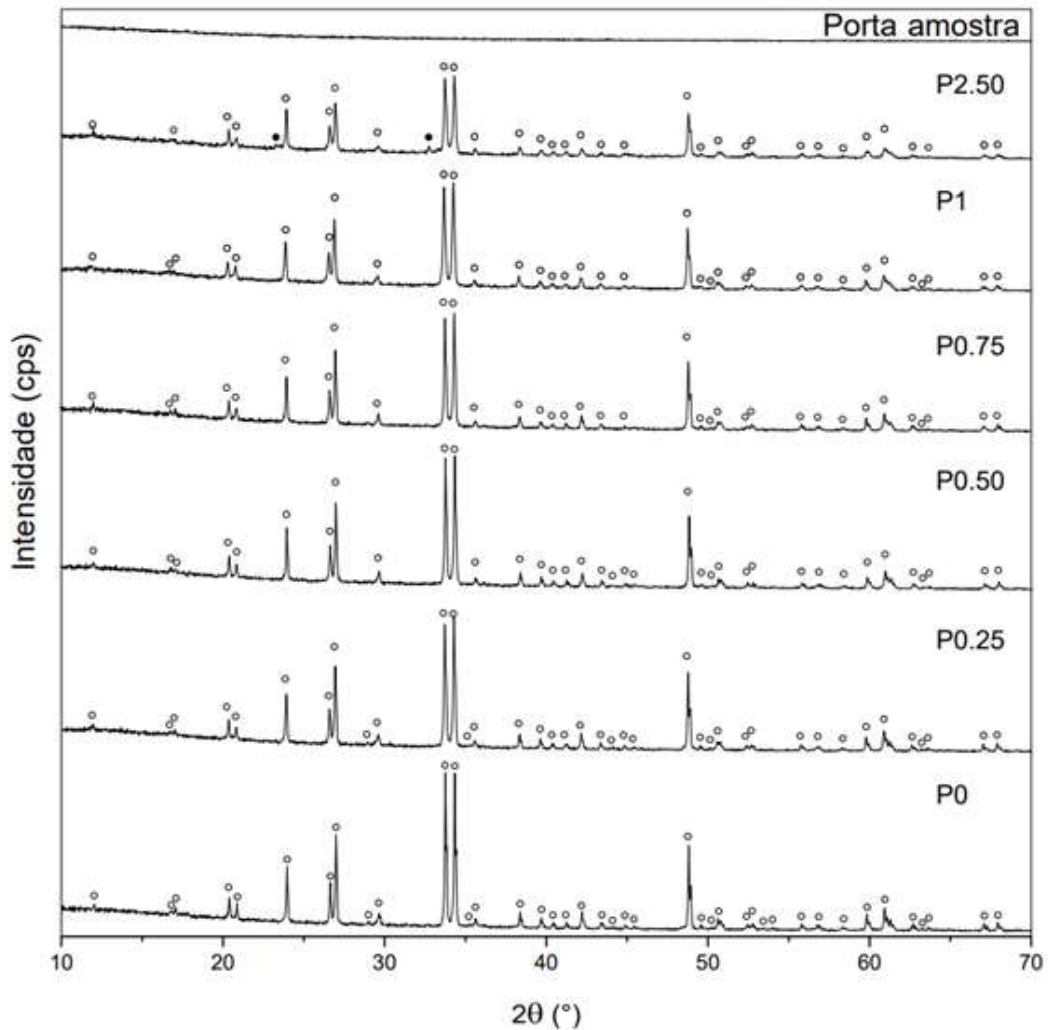


Fonte: Autor

Como previamente mencionado, pela maior facilidade de manuseio e por não promover desvios significativos na estequiometria dos materiais sintetizados em relação a composição nominal estabelecida (ver seção 5.3.3 Espectrometria de

fluorescência de raios X), o  $\text{CaHPO}_4$  foi selecionado como o melhor dentre os precursores de fósforo testados. O difratogramas de raios X das amostras P0, P0.25, P0.50, P0.75, P1 e P2.50, sintetizadas com esse precursor, são mostrados na Figura 10.

**Figura 10.** Difratogramas de raios X das amostras P0, P0.25, P0.50, P0.75, P1 e P2.50:  
 ○ =  $\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$  (PDF#77-2189); ● =  $\beta\text{-NaCaPO}_4$  (PDF#29-1193) /  $\beta\text{-Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)$  (PDF#32-1053).



Fonte: Autor

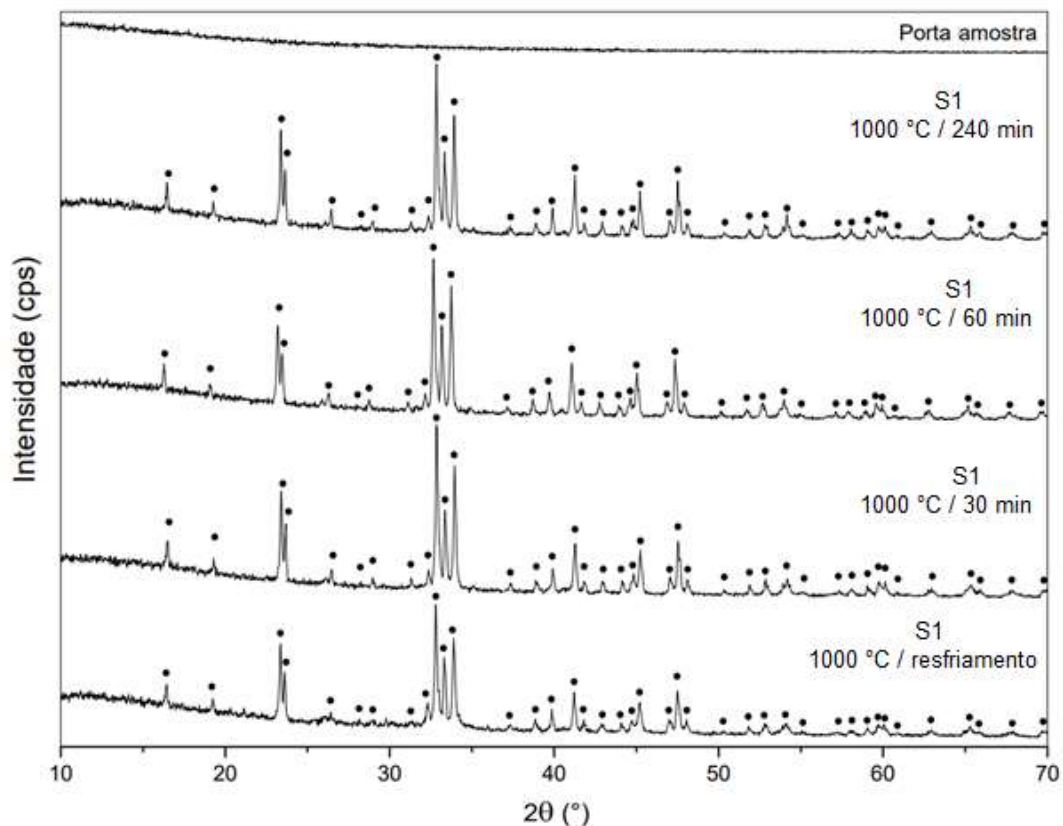
De acordo com os resultados dos difratogramas de raios X mostrados na Figura 10, evidência clara de formação de fase secundária foi constatada apenas para as amostras contendo teor de  $\text{P}_2\text{O}_5$  acima de 1,0% em mol. Alteração na intensidade dos picos da fase principal ( $\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$ ) pode ser verificada à medida que o teor de  $\text{P}_2\text{O}_5$  aumenta nas amostras, até culminar no surgimento de novos picos nas regiões de 25 e  $35^\circ$  ( $2\theta$ ), associados aos fosfatos  $\beta\text{-NaCaPO}_4$  e  $\beta\text{-Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)$  (BOCCACCINI, A. R. et al., 2007; BOCCARDI, E. et al., 2016; LEFEBVRE, L. et al., 2007 e 2008; SIQUEIRA;

ZANOTTO, 2011). Isso é um indicativo de que a fase  $\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$  pode suportar em sua estrutura teores inferiores a 2,5% em mol de  $\text{P}_2\text{O}_5$  como solução sólida.

Nos testes realizados para a síntese da fase secundária ( $\beta\text{-NaCaPO}_4$ / $\beta\text{-Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)$ ), inicialmente a mistura reacional correspondente a amostra S1 foi submetida a isotermas de 30, 60 e 240 min em 1000 °C (taxa de aquecimento de 10 °C/min). Os difratogramas de raios X dessas amostras são mostrados na Figura 11.

**Figura 11.** Difratogramas de raios X das amostras S1 tratadas em diferentes condições:

● =  $\beta\text{-NaCaPO}_4$  (PDF#29-1193).



Fonte: Autor

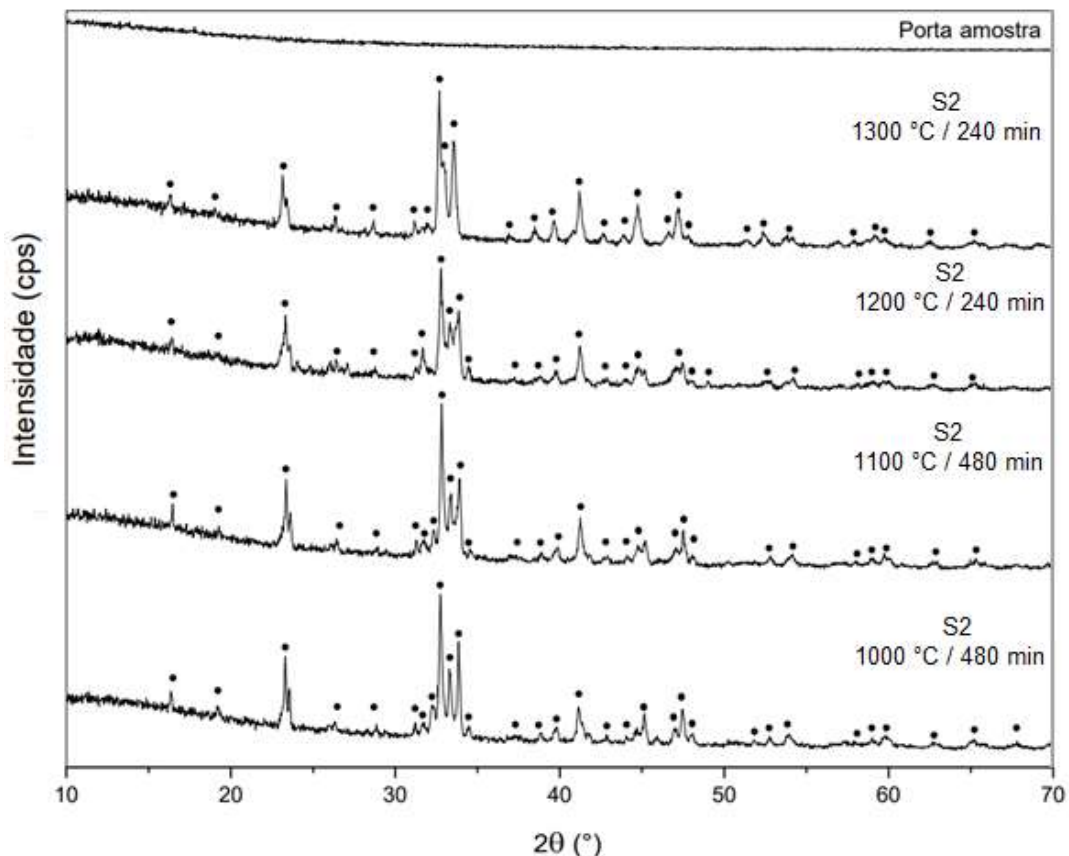
Seguindo o mesmo procedimento de tratamento térmico adotado para as amostras P0, P0.25, P0.50, P0.75, P1 e P2.50, é possível observar pelos difratogramas na Figura 11 que já na etapa de pré-calcinação (sem aplicação de patamar) houve formação da fase  $\beta\text{-NaCaPO}_4$ , conforme a boa concordância dos picos com aqueles de sua ficha cristalográfica padrão PDF#29-1193. Com 30 min de patamar, os picos se tornaram mais intensos e definidos, mas não havendo diferença significativa com o aumento para 60 e 240 min. Portanto, a formação da fase  $\beta\text{-NaCaPO}_4$  pode ser conseguida com um tratamento de curta duração a temperatura de 1000 °C, diferentemente da

fase principal  $\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$  que exige tempo de patamar nessa temperatura de pelo menos 480 min para se formar (ABBASI; HASHEMI, 2014; SIQUEIRA; ZANOTTO, 2011).

Na tentativa de obtenção da fase  $\beta\text{-Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)$ , a mistura reacional correspondente (S2) foi submetida a novos tratamentos para verificar se alguma alteração ocorreria em relação a amostra S1. Essa estratégia foi utilizada pois o difratograma de raios X da fase  $\beta\text{-Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)$  é muito similar ao da fase  $\beta\text{-NaCaPO}_4$ , como mostra a Figura 12. Além disso, a incorporação de  $\text{SiO}_2$  no sistema só ficou evidente a partir dos tratamentos realizados com isoterma de 480 min a 1000 °C. Isso porque nenhum pico correspondente ao  $\text{SiO}_2$  foi observado para essa condição de tratamento, além de ter ocorrido um alargamento na região entre  $\sim 30$  e  $35^\circ(2\theta)$  em relação ao difratograma da fase  $\beta\text{-NaCaPO}_4$ . Com a mudança da temperatura de 1000 para 1100 °C, diferenças significativas não foram observadas. Por outro lado, mesmo com a redução do tempo de isoterma para 240 min, o sistema se mostrou sensível as novas condições, envolvendo as temperaturas de 1200 e 1300 °C.

**Figura 12.** Difratogramas de raios X das amostras S2 tratadas em diferentes condições:

● =  $\beta\text{-NaCaPO}_4$  (PDF#29-1193) /  $\beta\text{-Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)$  (PDF#32-1053).



Fonte: Autor

Como pode ser observado nos difratogramas da Figura 12, as amostras tratadas nas temperaturas de 1200 e 1300 °C apresentaram picos mais definidos e uma redução do alargamento entre  $\sim 30$  e  $35^\circ(2\theta)$ . Outra modificação observada nos difratogramas foi o desaparecimento dos picos na região de  $32,5$  e  $34^\circ(2\theta)$ . Diante desses dados, o conjunto de picos observado nos difratogramas foi associado a presença das fases  $\beta\text{-NaCaPO}_4$  (PDF#29-1193) /  $\beta\text{-Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)$  (PDF#32-1053) por sua semelhança. Porém, é importante deixar claro que se faz necessário um estudo mais detalhado para melhor descrever as condições de formação da fase  $\beta\text{-Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)$ , bem como a descrição de sua estrutura. Com estes testes preliminares, foi possível achar as condições a serem exploradas em um estudo futuro, como por exemplo, a realização de tratamentos com isoterma em tempos superiores a 240 min e em temperaturas superiores a 1300 °C.

### 5.3.2 ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

O resultado da análise química por FRX das amostras P0 e P2.50 sintetizadas com os diferentes ( $\text{CaHPO}_4$ ,  $\text{P}_2\text{O}_4$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) precursores de fósforo é mostrado na Tabela 3. Como pode ser observado, a síntese via processos difusionais no estado sólido se mostrou eficiente por permitir a formação das fases de interesse como discutido na seção anterior, além de não ter havido perda significativa de nenhum dos componentes do sistema durante o processamento. A composição experimental das amostras foi muito próxima da composição nominal, indicando que os reagentes selecionados para a síntese foram adequados, suportando as severas condições de temperatura e tempo necessários para a formação das fases de interesse.

Para a síntese dessas cerâmicas (e similares), independentemente do método, diferentes precursores podem ser utilizados. O  $\text{SiO}_2$  é comumente usado na forma de óxido (BOCCACCINI et al., 2007; DZIADEK et al., 2016; KARAKUZU-İKIZLER et al., 2019; LEFEBVRE et al., 2007, 2008; MELLI et al., 2017; VUKAJLOVIC; BRETCANU; NOVAKOVIC, 2021; ZIA et al., 2017), mas existem precursores alternativos, como aqueles obtidos a partir de alga marinha (ADAMS et al., 2017), casca de arroz (OVIDO et al., 2020) e do reaproveitamento de rejeito de utensílios como copos e garrafas de vidro (ABBASI; HASHEMI, 2014; PALLAN, 2019). Os precursores mais comuns para fornecer  $\text{CaO}$  e  $\text{Na}_2\text{O}$  têm sido os carbonatos (ABBASI; HASHEMI, 2014;

LUCAS-GIROT et al., 2011; SIQUEIRA; ZANOTTO, 2011; ZIA et al., 2017). Também pode ser usado rejeitos de vidro, fornecendo além do CaO e Na<sub>2</sub>O, o SiO<sub>2</sub> e outros componentes minoritários. Contudo, ao se utilizar rejeitos, uma atenção especial precisa ser dada a esses componentes minoritários, já que irão atuar como impurezas e poderão influenciar nas propriedades dos materiais obtidos, visto que as cerâmicas bioativas são muito sensíveis a esse respeito (HENCH, 1998a,b; KOKUBO, 2008; VALLET-REGÍ, 2014). No caso dos precursores de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, diferentes fosfatos têm sido utilizados (KOKUBO, 2008; VALLET-REGÍ, 2014). Quando o interesse é o fornecimento somente de fósforo, uma alternativa tem sido o P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — por isso a realização de testes como os realizados neste estudo com o P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> também são importantes.

**Tabela 3.** Resultado da análise química por FRX das amostras P0 e P2.50 preparadas com os diferentes precursores de fósforo (normalizado para 100%).

FRX	Nominal	P0	Nominal	P2.50 (CaHPO <sub>4</sub> )	P2.50 (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	P2.50 (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )
Componente	% em massa					
SiO <sub>2</sub>	50,44	50,40	47,54	47,62	47,73	47,21
CaO	23,54	23,34	22,18	21,58	21,85	22,49
Na <sub>2</sub> O	26,02	25,97	24,52	24,48	23,94	23,81
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	5,76	5,69	5,69	5,73
MnO	—	< 0,01	—	< 0,01	< 0,01	< 0,01
MgO	—	0,07	—	0,05	0,09	0,08
TiO <sub>2</sub>	—	0,03	—	0,02	0,02	0,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	0,11	—	0,13	0,18	0,17
K <sub>2</sub> O	—	0,03	—	0,01	0,02	0,03
ZrO	—	< 0,01	—	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	< 0,01	—	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	0,02	—	0,03	0,03	0,04
*PPC	—	0,29	—	0,27	0,28	0,31

\*Perda por calcinação (1000 °C).

Fonte: Autor

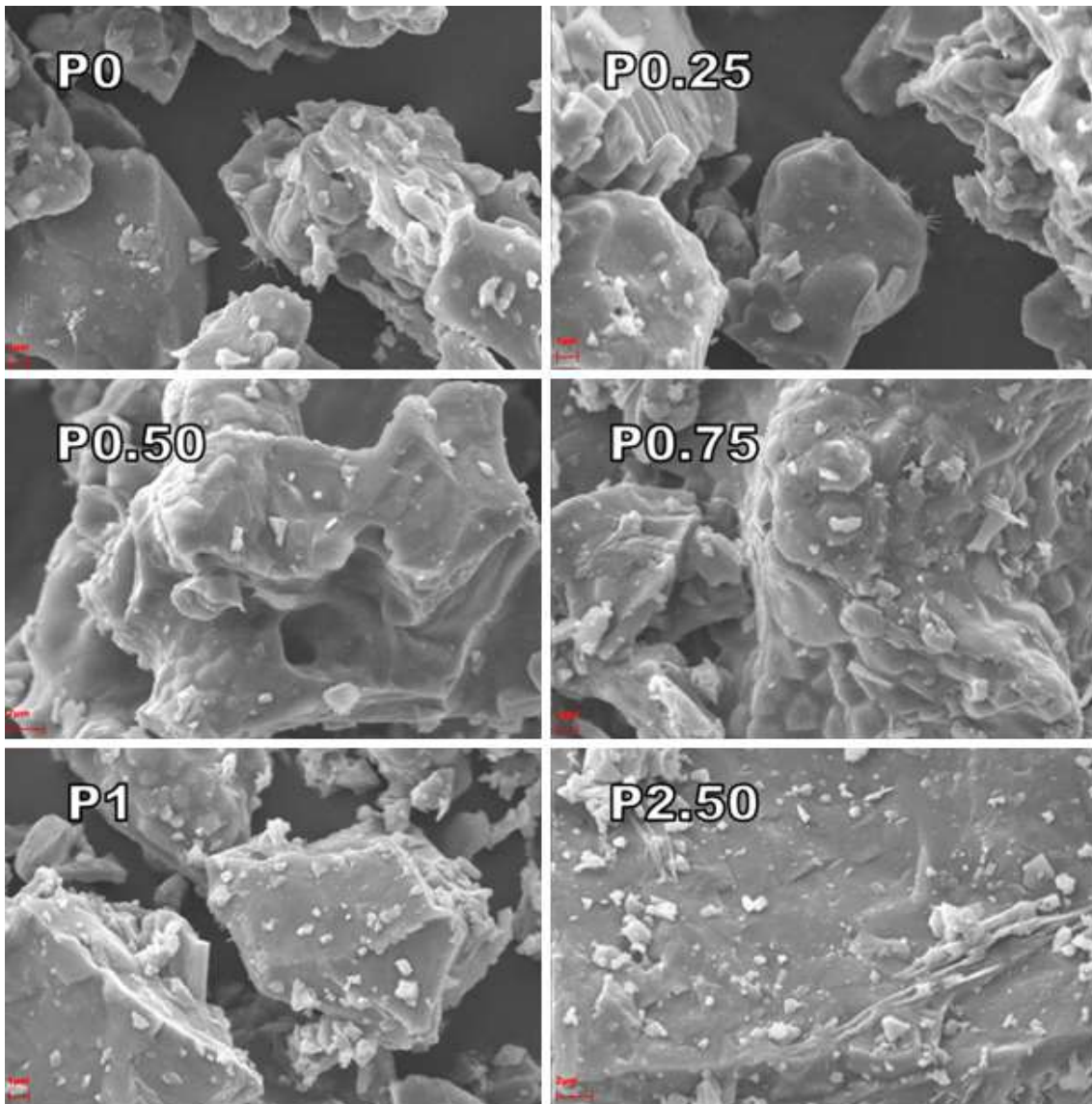
As composições determinadas por FRX das amostras S1 e S2 foram próximas às nominais, com um teor de ~ 1% ligado à perda por calcinação e à presença de elementos traços: 35,48% de CaO, 19,61% de Na<sub>2</sub>O e 44,91% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> *versus* 34,99% de CaO, 19,29% de Na<sub>2</sub>O, 44,78% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (S1) e 12,30% de SiO<sub>2</sub>, 45,94% de CaO, 12,69% de Na<sub>2</sub>O e 29,07% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> *versus* 12,80% de SiO<sub>2</sub>, 45,80% de CaO, 11,71% de Na<sub>2</sub>O e 29,04% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (S2) (% em massa). Esses dados reforçam a viabilidade de utilização do CaHPO<sub>4</sub> na síntese via reação no estado sólido, uma vez que tanto o teor de CaO como o de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foram próximos daqueles estabelecidos previamente na composição nominal. Testes com o P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> não foram feitos para a síntese dessas amostras devido a menor facilidade de manuseio, apesar de estarem aptos para tal finalidade, conforme discutido anteriormente.

### 5.3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A morfologia das amostras P0, P0.25, P0.50, P0.75, P1 e P2.50 (sintetizada com o CaHPO<sub>4</sub>) após o tratamento térmico são mostradas na Figura 13. Como ilustrado, as morfologias das amostras foram muito similares, sendo caracterizadas somente pelo formato irregular das partículas. Não foi possível observar mudanças significativas no sistema em função da adição de fósforo, bem como pelo aumento de sua concentração. Uma vez que o aumento de fósforo no sistema (acima de 1% em mol) resultou na formação de uma fase secundária, talvez a sua presença pudesse ser acompanhada pelo aparecimento de uma nova morfologia (correspondente a essa nova fase). Essa não visualização de uma morfologia distinta no sistema pode ser explicada pela baixa concentração de fase secundária formada, tanto em função do teor de fósforo presente nas amostras, como pela dificuldade de sua identificação nos difratogramas de raios X mostrados nas Figuras 8 e 10 (poucos picos presentes e de baixa intensidade). Para averiguar essa hipótese, em estudos futuros, pode-se elaborar a síntese desse silicato de sódio e cálcio Na<sub>2</sub>CaSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> contendo elevados teores de fósforo (acima de 2,5% em mol), para que dessa maneira a formação de fase secundária possa ser favorecida.

Como os resultados da análise de MEV não trouxeram informações relevantes para este estudo, as amostras S1 e S2 não foram analisadas, ficando essa tarefa para trabalhos futuros.

**Figura 13.** Microscopia eletrônica de varredura das amostras P0, P0.25, P0.50, P0.75, P1 e P2.50 (sintetizada com o  $\text{CaHPO}_4$ ).



Fonte: Autor



## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Cerâmicas bioativas do sistema  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$  foram sintetizadas com sucesso empregando uma rota tradicional, envolvendo processos difusionais no estado sólido. Diferentes precursores de fósforo ( $\text{CaHPO}_4$ ,  $\text{P}_2\text{O}_4$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) foram testados, sendo constatado que todos eles estão aptos para essa finalidade. O  $\text{P}_2\text{O}_5$  foi o reagente que exigiu maior cuidado na hora do manuseio, devido a sua elevada higroscopicidade e risco de acidente. O  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , por ser uma substância líquida, exigiu uma etapa adicional para homogeneização do sistema. Já o  $\text{CaHPO}_4$  foi o melhor precursor para utilização na síntese proposta, devido a sua maior facilidade de manuseio em relação aos demais precursores testados.

Neste estudo, também foi verificado que a principal fase formada ( $\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$ ) com a cristalização do Bioglass<sup>®</sup> suporta menos de 2,5% em mol de  $\text{P}_2\text{O}_5$  em sua estrutura, e que a fase  $\beta\text{-NaCaPO}_4$ , reportada como secundária, pode ser obtida com muita facilidade pela rota de síntese proposta. Já para obtenção da fase  $\beta\text{-Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)$ , também reportada como secundária, mais testes são necessários para o estabelecimento de uma rota que seja reprodutível.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Realização de um estudo detalhado sobre as condições de formação das fases secundárias  $\beta$ -NaCaPO<sub>4</sub> e  $\beta$ -Na<sub>2</sub>Ca<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>), bem como suas caracterizações em termos de estrutura.

Realização de estudos comparativos *in vitro* e *in vivo* entre as cerâmicas Na<sub>2</sub>CaSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>,  $\beta$ -NaCaPO<sub>4</sub> e  $\beta$ -Na<sub>2</sub>Ca<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>) com o Bioglass® e a hidroxiapatita, avaliando assim seus potenciais para aplicação na engenharia de tecidos.

## 8 REFERÊNCIAS

ABBASI, M.; HASHEMI, B. **Fabrication and characterization of bioactive glass-ceramic using soda-lime-silica waste glass**. Materials Science and Engineering C, v. 37, n. 1, p. 399, 2014.

ADAMS, L. A. et al. **Bioactive glass 45S5 from diatom biosilica**. Journal of Science: Advanced Materials and Devices, v. 2, n. 4, p. 476, 2017.

AL-HARBI, N. et al. **Silica-based bioactive glasses and their applications in hard tissue regeneration: a review**. Pharmaceuticals, v. 14, n. 2, p. 75, 2021.

BOCCACCINI, A. R. et al. **Sintering, crystallisation and biodegradation behaviour of Bioglass®-derived glass-ceramics**. Faraday Discussions, v. 136, p. 27, 2007.

BOCCARDI, E. et al. **Study of the mechanical stability and bioactivity of Bioglass® based glass-ceramic scaffolds produced via powder metallurgy-inspired technology**. Biomedical Materials (Bristol), v. 11, n. 1, p. 15005, 2016.

CANNIO, M. et al. **Bioactive glass applications: a literature review of human clinical trials**. Materials, v. 14, n. 18, 2021.

DOSEN, A.; GIESE, R. F. **Thermal decomposition of brushite,  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  to monetite  $\text{CaHPO}_4$  and the formation of an amorphous phase**. American Mineralogist, v. 96, n. 2–3, p. 368, 2011.

DZIADEK, M. et al. **Structural variations of bioactive glasses obtained by different synthesis routes**. Ceramics International, v. 42, n. 13, p. 14700, 2016.

EGE, D.; ZHENG, K.; BOCCACCINI, A. R. **Borate bioactive glasses (BBG): bone regeneration, wound healing applications, and future directions**. ACS Applied Bio Materials, v. 5, n. 8, p. 3608, 2022.

EL HAZZAT, M. et al. **Complex evolution of phase during the thermal investigation of brushite-type calcium phosphate  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$** . *Materialia*, v. 16, p. 101055, 2021.

FILIP, D. G. et al. **Current development in biomaterials — hydroxyapatite and bioglass for applications in biomedical field: a review**, *Journal of Functional Biomaterials*, v. 13, p. 1, 2022.

FIUME, E. et al. **Comparison between bioactive sol-gel and melt-derived glasses/ glass-ceramics based on the multicomponent  $\text{SiO}_2\text{--P}_2\text{O}_5\text{--CaO--MgO--Na}_2\text{O--K}_2\text{O}$  system**. *Materials*, v. 13, n. 3, p. 540, 2020.

GHIASI, B. Y. et al. **Hydroxyapatite as a biomaterial — a gift that keeps on giving**, *Drug Development and Industrial Pharmacy*, v. 46, p. 1035, 2020.

HENCH, L. L. **Biomaterials: a forecast for the future**. *Biomaterials*, v. 19, n. 16, p. 1419, 1998.

HENCH, L. L. **Bioceramics**, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 81, n. 7, p. 1705, 1998.

HENCH, L. L. **Bioactive glass bone grafts: history and clinical applications**. In: *Handbook of bioceramics and biocomposites*. 1 ed. Cham: Springer International Publishing, p. 23, 2016.

KARAKUZU-İKİZLER, B. et al. **Effect of selenium incorporation on the structure and in vitro bioactivity of 45S5 bioglass**. *Journal of the Australian Ceramic Society*, v. 56, n. 2, p. 697, 2019.

KOKUBO, T. **Bioceramics and their clinical applications**. Boca Raton: CRC Press, 2008.

LEE, E.; KIM, H. **Production of hydroxyapatite/bioactive glass biomedical composites by the hot-pressing technique**. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 89, n. 11, p. 3593, 2006.

LEFEBVRE, L. et al. **Structural transformations of bioactive glass 45S5 with thermal treatments**. *Acta Materialia*, v. 55, n. 10, p. 3305, 2007.

LEFEBVRE, L. et al. **Sintering behaviour of 45S5 bioactive glass**. Acta Biomaterialia, v. 4, n. 6, p. 1894, 2008.

LIDE, D.R. **Handbook of chemistry and physics**, 87th ed., CRC Press, Boca Raton, 2007.

LUCAS-GIROT, A. et al. **Sol-gel synthesis of a new composition of bioactive glass in the quaternary system  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ : Comparison with melting method**. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 357, n. 18, p. 3322, 2011.

MARGHUSSIAN, V. **Biomedical applications of nano-glass ceramics**. In: Nano-Glass Ceramics. 1 ed. New York: William Andrew Publishing, p. 225, 2015.

MAZZONI, E. et al. **Bioactive materials for soft tissue repair**. Frontiers in Bioengineering and Biotechnology, v. 9, p. 1, 2021.

MELLI, V. et al. **Resorbability of a Bioglass®-based glass-ceramic scaffold produced via a powder metallurgy approach**. Ceramics International, v. 43, n. 12, p. 8625, 2017.

MEZAH, F. et al. **Reactivity kinetics of 52S4 glass in the quaternary system  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ : Influence of the synthesis process: melting versus sol-gel**. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 361, p. 111, 2013.

OVIEDO, V. R. et al. **Synthesis and characterization of SrO-containing bioglass-ceramic from rice husk silicon dioxide**. Cerâmica, v. 66, n. 380, p. 426, 2020.

PALLAN, N. F. B. et al. **Effects of different sintering temperatures on thermal, physical, and morphological of  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$  based glass-ceramic system from vitreous and ceramic wastes**. Science of Sintering, v. 51, n. 4, p. 377, 2019.

PEITL, O.; ZANOTTO, E. D.; HENCH, L. L. **Highly bioactive  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$  glass-ceramics**, Journal of Non-Crystalline Solids, v. 292, p. 115, 2001.

RAHAMAN, M. N. **Ceramic processing and sintering**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2003.

SCHOFIELD, P. F. et al. **The role of hydrogen bonding in the thermal expansion and dehydration of brushite, di-calcium phosphate dihydrate.** *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 31, n. 9, p. 606, 2004.

SIQUEIRA, R. L. et al. **GlassPanacea: An efficient software for the formulation of ceramic materials.** *Química Nova*, v. 41, n. 4, p. 446, 2018.

SIQUEIRA, R. L.; PEITL, O.; ZANOTTO, E. D. **Gel-derived  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$  bioactive powders: Synthesis and *in vitro* bioactivity.** *Materials Science and Engineering C*, v. 31, n. 5, p. 983, 2011.

SIQUEIRA, R. L.; ZANOTTO, E. D. **Facile route to obtain a highly bioactive  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$  crystalline powder.** *Materials Science and Engineering C*, v. 31, n. 8, p. 1791, 2011.

VAFA, E.; BAZARGAN-LARI, R.; BAHROLOLOOM, M. E. **Synthesis of 45S5 bioactive glass-ceramic using the sol-gel method, catalyzed by low concentration acetic acid extracted from homemade vinegar.** *Journal of Materials Research and Technology*, v. 10, p. 1427, 2021.

VALLET-REGÍ, M. **Bio-ceramics with clinical applications**, 1st ed. London: John Wiley & Sons, 2014.

VUKAJLOVIC, D.; BRETCANU, O.; NOVAKOVIC, K. **Fabrication and characterization of two types of bone composites made of chitosan-genipin hydrogel and Bioglass 45S5.** *Open Ceramics*, v. 8, p. 100174, 2021.

WANG, W.; YEUNG, K. W. K. **Bone grafts and biomaterials substitutes for bone defect repair: A review.** *Bioactive Materials*, v. 2, n. 4, p. 224, 2017.

ZIA, R. 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*, v. 129, p. 15, 2017.