

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**Felipe Augusto de Carvalho**

Síntese de vidros fosfato dopados com titânio e seu estudo óptico, estrutural e biológico para possível aplicação em biomateriais.

Juiz de Fora

2026

**Felipe Augusto de Carvalho**

Síntese de vidros fosfato dopados com titânio e seu estudo óptico, estrutural e biológico para possível aplicação em biomateriais.

Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação em Física da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Física. Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Dr. Virgílio de Carvalho dos Anjos

Juiz de Fora

2026

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Carvalho, Felipe Augusto.

Síntese de vidros fosfato dopados com titânio e seu estudo óptico, estrutural e biológico para possível aplicação em biomateriais. / Felipe Augusto Carvalho. -- 2026.

93 f.

Orientador: Virgílio de Carvalho dos Anjos

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física, 2026.

1. Síntese de Materiais. 2. Caracterização Óptica. 3. Caracterização Morfológica. I. dos Anjos, Virgílio de Carvalho, orient. II. Título.

Felipe Augusto de Carvalho

**Síntese de vidros fosfato dopados com titânio e seu estudo óptico, estrutural e biológico para possíveis aplicações em biomateriais**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Física. Área de concentração: Física.

Aprovada em 06 de março de 2026.

BANCA EXAMINADORA

**Prof. Dr. Virgílio de Carvalho dos Anjos** - Orientador

Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF)

**Prof. Dr. Leonarde do Nascimento Rodrigues**

Universidade Federal de Viçosa (UFV)

**Profa. Dra. Andreza Germana da Silva Subtil**

Universidade Federal de Viçosa (UFV)

**Profa. Dra. Maria José Valenzuela Bell**

Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF)

**Prof. Dr. Wilson de Souza Melo**

Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF)

Juiz de Fora, 06/03/2026.



Documento assinado eletronicamente por **Virgílio de Carvalho dos Anjos, Membro**, em 06/03/2026, às 18:39, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Maria Jose Valenzuela Bell, Membro**, em 06/03/2026, às 18:42, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Wilson de Souza Melo, Professor(a)**, em 06/03/2026, às 18:42, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Andreza Germana da Silva Subtil, Usuário Externo**, em 07/03/2026, às 10:28, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Leonarde do Nascimento Rodrigues, Usuário Externo**, em 09/03/2026, às 14:48, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Uffj ([www2.ufjf.br/SEI](http://www2.ufjf.br/SEI)) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **2895528** e o código CRC **60B7BADD**.

## AGRADECIMENTOS

Chegar ao fim desta jornada é sentir um misto de alívio, alegria e, acima de tudo, um profundo sentimento de gratidão. Mais do que um trabalho acadêmico, esta tese é feita de encontros, histórias e apoios que carregarei para sempre no coração.

Meu primeiro e especial obrigado vai para o Professor e Orientador. Virgílio, sua orientação foi muito além das pautas acadêmicas, foi um verdadeiro farol de serenidade e sabedoria nos momentos mais desafiadores. Sua paciência para ouvir, sua confiança no meu trabalho e seus conselhos precisos foram fundamentais para que eu conseguisse ultrapassar cada obstáculo. Muito obrigado por acreditar em mim. Aos professores e funcionários do Departamento de Física da UFJF, que transformaram o departamento em um lugar de acolhimento e aprendizado verdadeiro. Pelas portas sempre abertas, pelas discussões ricas e por cada pequeno gesto que facilitou meu caminho.

À CAPES, CNPq, FAPEMIG e à Agência de Inovação POLO DO LEITE, pelo indispensável suporte financeiro que tornou esta pesquisa possível.

Aos meus companheiros de jornada: ao Vitor, meu parceiro de casa e de tantas conversas, com quem dividi não apenas a moradia, mas descobertas, frustrações e risadas incontáveis. Ao Alessandro e à Anne, meus pilares emocionais, que souberam exatamente quando eu precisava de um ombro amigo ou de uma palavra firme. Aos guerreiros do laboratório – Isis, Ícaro, Claudia Aline, Cassiano, Seshadri, Ilza e tantos outros –, que estiveram ao meu lado nos inúmeros trabalhos, nas angústias das análises e na alegria de cada pequeno avanço. Aos colegas de corredor, que tornaram os dias mais leves com cafés, conversas e alegria. Aos meus amigos da UFSJ e da minha cidade natal, que, mesmo na distância, me sustentaram com sua torcida constante e incondicional.

À minha família, meu porto seguro eterno. À minha mãe, Ana, heroína silenciosa desta história, que me ensinou com seu exemplo o que é resiliência e amor incondicional. Obrigado por ser meu alicerce até quando eu mesmo vacilava. Ao meu irmão, Vinícius, por seu apoio tranquilo e torcida constante. Aos meus tios, pelo cuidado e orgulho que sempre demonstraram. E não poderia deixar de olhar para o céu e agradecer ao meu pai, Antônio, e à minha avó, Mercedes. Guardo comigo cada conselho, cada abraço apertado e todo o amor que me dedicaram. Essa conquista é dedicada a vocês, que seguem me guiando mesmo de longe.

Por fim, um agradecimento sincero a todos que participaram diretamente desta pesquisa, contribuindo com seu tempo e conhecimento. Esta vitória não é só minha, é de todos que me estenderam a mão e caminharam comigo.

## RESUMO

Vidros fosfato vem sendo estudados para aplicações em materiais bioativos, como próteses dentárias e de tecido ósseo, devido sua biocompatibilidade com o corpo humano. Com o objetivo de sintetizar, caracterizar e estudar Vidros Fosfatos e Vidros Fosfatos dopados com Titânio através de análise de estrutura, propriedades ópticas, propriedades mecânicas e características biológicas, a perspectiva é a de que esses materiais venham a ser empregados na função de agentes bioativos. Neste trabalho, inicialmente foram sintetizados vidros fosfato de estrutura  $55\text{P}_2\text{O}_5+(40-x)\text{Na}_2\text{O}+5\text{ZnO}+x\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $x = 1, 3, 5, 7$  e  $10$  mol%) (PNZxA). Posteriormente, esses vidros foram dopados com Titânio, em que a estrutura foi compreendida em  $55\text{P}_2\text{O}_5+(30-x)\text{Na}_2\text{O}+5\text{ZnO}+10\text{Al}_2\text{O}_3+x\text{TiO}_2$  ( $x = 0, 0.1, 0.5, 1$  e  $2$  mol%) (PNZAxT) ambos os conjuntos de amostras foi utilizando a técnica de tempera por fusão. Os reagentes, em forma de pó foram misturados, colocados em um cadinho de porcelana e levado ao forno a temperatura que variou de  $950^\circ\text{C}$  a  $1100^\circ\text{C}$  para as matrizes e  $1200^\circ\text{C}$  para os vidros com Titânio. O material fundido foi despejado em moldes pré-aquecidos a temperatura média de  $370^\circ\text{C}$ . Posteriormente levado ao forno com temperaturas que variaram de  $340^\circ\text{C}$  a  $435^\circ\text{C}$  para os vidros sem dopagem, e  $435^\circ\text{C}$  para as amostras dopadas, para recozimento. Foram feitas caracterizações de densidade, FTIR, Raman, DRX, MEV e Microdureza Vickers. Os vidros bioativos desenvolvidos neste estudo apresentam características promissoras, conforme atestado pela comparação com a literatura. A estabilidade química foi um destaque nas composições com alumínio. Por outro lado, as amostras que continham titânio se revelaram especialmente adequadas para aplicações biológicas, como na fabricação de implantes ósseos ou revestimentos protéticos.

Palavras-chave: Vidros, Recozimento, Espectroscopia óptica, Morfologia.

## ABSTRACT

Phosphate-based glasses have been investigated for bioactive material applications, such as dental and bone tissue prostheses, due to their biocompatibility with the human body. This study aimed to synthesize, characterize, and analyze Phosphate Glasses and Titanium-doped Phosphate Glasses by examining their structure, optical and mechanical properties, and biological characteristics, with the prospect of using these materials as bioactive agents. The work began with the synthesis of phosphate glasses with the structure  $55\text{P}_2\text{O}_5 + (40 - x)\text{Na}_2\text{O} + 5\text{ZnO} + x\text{Al}_2\text{O}_3$  (where  $x = 1, 3, 5, 7,$  and  $10$  mol%), designated as PNZxA. These glasses were subsequently doped with Titanium, resulting in the structure  $55\text{P}_2\text{O}_5 + (30 - x)\text{Na}_2\text{O} + 5\text{ZnO} + 10\text{Al}_2\text{O}_3 + x\text{TiO}_2$  (where  $x = 0, 0.1, 0.5, 1,$  and  $2$  mol%), referred to as PNZA $x$ T. Both sample sets were produced using the melt-quenching technique. The powdered reagents were mixed, placed in a porcelain crucible, and heated in a furnace at temperatures ranging from  $950^\circ\text{C}$  to  $1100^\circ\text{C}$  for the base matrices and  $1200^\circ\text{C}$  for the Titanium-doped glasses. The molten material was poured into preheated molds at an average temperature of  $370^\circ\text{C}$  and then annealed in a furnace at temperatures between  $340^\circ\text{C}$  and  $435^\circ\text{C}$  for the undoped glasses and at  $435^\circ\text{C}$  for the doped samples. The samples underwent various characterization techniques, including density measurements, FTIR, Raman, XRD, SEM, and Vickers Microhardness. The developed bioactive glasses exhibited promising properties, as supported by comparisons with existing literature. Compositions with aluminum showed notable chemical stability, while samples containing titanium proved particularly suitable for biological applications, such as in the fabrication of bone implants or prosthetic coatings.

Keywords: Glasses, Annealing, Optical spectroscopy, Morphology.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1	– Representação bidimensional a esquerda de um arranjo cristalino de sílica e a direita uma rede de vidro sem periodicidade e simetria.....	24
Figura 3.2	– Representação do diagrama Entalpia/Volume – Temperatura de vidro.....	27
Figura 3.3	– Representação da rede tridimensional de pentóxido de fósforo.....	29
Figura 3.4	– Representação das unidades de redes tridimensional de pentóxido de fósforo – os átomos de oxigênio (rosa) são conectados a átomos de Fósforo (azul).....	30
Figura 3.5	– Representação das redes tridimensionais do fosfato, proporções e unidades Qn.....	31
Figura 3.6	– Representação da estrutura Corindo ( $Al_2O_3$ ). Em azul é representado os ânions de Oxigênio e em cinza os cátions de Alumínio.....	34
Figura 3.7	– Representação da estrutura wurtzita do ZnO.....	37
Figura 3.8	– Representação da estrutura rutilica do $TiO_2$ , as esferas em vermelho representam o átomo de Oxigênio, enquanto as esferas azuis os átomos de Titânio.....	41
Figura 4.1	– Conjunto amostral dos vidros PNZxA sintetizados (tempos e temperaturas de fusão e recozimento detalhados na Tabela 4.1).....	47
Figura 4.2	– Representação esquemática de (a) Espectrofotômetro de feixe único e (b) Espectrofotômetro de feixe duplo.....	50
Figura 4.3	– Representação esquemática do diagrama de níveis de energia dos processos de espalhamento Rayleigh e Raman.....	53
Figura 4.4	– Representação esquemática do funcionamento do Microscópio eletrônico de Varredura.....	56
Figura 4.5	– Imagem representativa de emissão de elétrons no Microscópio eletrônico de Varredura.....	57
Figura 5.1	– Densidade e Volume molar de Vidros fosfatos em função da concentração de Óxido de Alumínio.....	59
Figura 5.2	– Densidade e Volume molar de Vidros fosfatos em função da concentração de Óxido de Titânio.....	60

Figura 5.3	– UV-VIS dos vidros fosfatados com variação de Alumínio na sua composição.....	62
Figura 5.4	– Band Gap dos vidros fosfatados com variação de Alumínio na composição.....	63
Figura 5.5	– UV-VIS dos vidros fosfatados com variação de Titânio na sua composição.....	63
Figura 5.6	– Band Gap dos vidros fosfatados com variação de Titânio na composição.....	64
Figura 5.7	– FTIR dos vidros fosfatados com variação de Alumínio na composição.....	65
Figura 5.8	– FTIR dos vidros fosfatados com variação de Titânio na composição.....	65
Figura 5.9	– Espectro Raman dos vidros fosfatados com variação de Alumínio.....	66
Figura 5.10	– Espectro Raman dos vidros fosfatados com variação de Titânio.....	67
Figura 5.11	– SBF e imersão das amostras de vidros fosfato com titânio nos tubos de ensaio contendo a solução.....	69
Figura 5.12	– DRX de Vidros fosfatos com variação de Alumínio.....	70
Figura 5.13	– DRX de Vidros fosfatos com variação de Titânio.....	71
Figura 5.14	– DRX de Vidros fosfatos com variação de Titânio imersos em SBF.....	71
Figura 5.15	– Imagem MEV da PZNA0T sem imersão no SBF (a) e imersa no SBF (b). Gráfico de EDS da amostra sem imersão no SBF (c) e depois de imersa no SBF (d).....	72
Figura 5.16	– Imagem MEV da PZNA0,1T sem imersão no SBF (a) e imersa no SBF (b). Gráfico de EDS da amostra sem imersão no SBF (c) e depois de imersa no SBF (d).....	73
Figura 5.17	– Imagem MEV da PZNA0,5T sem imersão no SBF (a) e imersa no SBF (b). Gráfico de EDS da amostra sem imersão no SBF (c) e depois de imersa no SBF (d).....	74
Figura 5.18	– Imagem MEV da PZNA1T sem imersão no SBF (a) e imersa no SBF (b). Gráfico de EDS da amostra sem imersão no SBF (c) e depois de imersa no SBF (d).....	75
Figura 5.19	– Imagem MEV da PZNA2T sem imersão no SBF (a) e imersa no SBF (b). Gráfico de EDS da amostra sem imersão no SBF (c) e depois de imersa no SBF (d).....	76
Figura 5.20	– Gráfico da Microdureza Vickers em função da concentração de Óxido de Titânio das amostras de Vidros fosfatos.....	78

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1	– Composição dos vidros PNZxA .....	45
Tabela 4.2	– Composição dos vidros PNZAxT.....	45
Tabela 4.3	– Valores de temperatura de fusão e recozimento e tempo de fusão e recozimento para os vidros PNZxA.....	46
Tabela 4.4	– Valores de temperatura de fusão e recozimento e tempo de fusão e recozimento para os vidros PNZAxT.....	47
Tabela 5.1	– Nomenclatura da estrutura de fosfato de acordo com a razão entre Oxigenio e Fósforo das amostras com variação de Alumínio.....	60
Tabela 5.2	– Nomenclatura da estrutura de fosfato de acordo com a razão entre Oxigenio e Fósforo das amostras com variação de Titânio.....	61

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

UFJF	Universidade Federal de Juiz de Fora
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CNPQ	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
FAPEMIG	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
MIR	Espectroscopia no Infravermelho Médio
NIR	Espectroscopia no Infravermelho Próximo
DRX	Difração de Raios-X
UV-VIS	Espectroscopia na região Ultravioleta-Visível
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
SBF	Simulador de Fluido Corporal
HA	Hidroxiapatita
GE2M	Grupo de Engenharia e Espectroscopia de Materiais
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
TMI	Íons de Metais de Transição
LPM	Laboratório de Preparação de Materiais
LEM	Laboratório de Espectroscopia de Materiais
PNZxA	Composição dos vidros Fosfatados com variação de Alumínio
PNZAxT	Composição dos vidros Fosfatados com variação de Titânio
CENTRALBIO	Laboratório Multiusuário de Bioprodutos e Bioprocessos
CT-Infra	Comitê Gestor do Fundo Setorial de Infraestrutura
LIPO	Laboratório Integrado de Pesquisas Odontológicas

## LISTA DE SÍMBOLOS

pH	Potencial Hidrogeniônico
eV	elétron-Volt
T <sub>g</sub>	Temperatura de Transição Vítrea
T <sub>f</sub>	Temperatura de Fusão
nm	Nanômetros
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Pentóxido de Fósforo
Na <sub>2</sub> O	Óxido de Sódio
ZnO	Óxido de Zinco
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de Alumínio
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de Titânio
°C	Grau Celsius
Mol%	Porcentagem em mol
SiO <sub>2</sub>	Dióxido de Silício
CaO	Óxido de Cálcio
Si	Silício
Ca	Cálcio
P	Fósforo
Na	Sódio
V	Volume
T	Temperatura
P <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	Pentóxido de Fósforo/Óxido de Fósforo(V)
NBO	Oxigênio sem ponte
HCP	Hexagonal Compacta

$\text{Al}^{3+}$	Íon Alumínio
$\text{O}^{2-}$	Íon Oxigênio
$\text{AlO}_4$	Unidades Tetraédricas de Alumínio
$\text{AlO}_5$	Unidades Pentaédricas de Alumínio
$\text{AlO}_6$	Unidades Octaédricas de Alumínio
O/P	Razão Oxigênio e Fósforo
K	Potássio
Li	Lítio
Zn	Zinco
$\text{Fe}^{3+}$	Íon Férrico
$\text{Ti}^{4+}$	Íon Titânio
$\text{Ga}^{3+}$	Íon Gálio
$\text{Zn}^{2+}$	Íon Zinco
Cr	Cromo
S	Enxofre
$(\text{NH}_4)\text{PO}_4$	Fosfato de Amônio
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	Carbonato de Sódio
g	Gramas
min	Minutos
PbS	Sulfeto de Chumbo
InGaAs	Arseneto de Índio de Gálio
$\text{cm}^{-1}$	Centímetro Inverso
W	Tungstênio
$\text{Mg}^{2+}$	Íon Magnésio
$\text{Cl}^-$	Íon Cloro

$\text{HCO}_3^-$	Íon Bicarbonato
$\text{Na}^+$	Íon Sódio
E	Empuxo
$m_L$	Massa do Líquido
g	Gravidade
$m_c$	Massa do Corpo
$\rho_c$	Densidade do Corpo
c	Concentração da Solução
l	Trajeto da Luz
A	Absorbância
$\epsilon$	Absortividade Molar
$I_o$	Intensidade Incidente
I	Intensidade Transmitida
v	Estado Vibracional
$\lambda$	Comprimento de Onda
v	Frequência
n	Ordem de Difração
d	Distância entre os Planos Cristalinos
hkl	Índices de Miller
$\theta$	Ângulo de Incidência
Z	Número Atômico
gF	Gramas Força
KgF	Quilogramas Força
$\mu\text{m}$	Micrômetro
HV	Dureza

P	Carga Aplicada
d	Comprimento Diagonal Médio
mm <sup>2</sup>	Milímetros quadrado
Kg	Quilograma
Pa	Pascal
Mpa	Mega Pascal
cm <sup>3</sup>	Centímetros Cúbicos
$\alpha$	Absorção Óptica
$h\nu$	Energia do Fóton
V <sub>s</sub>	Volume da Solução
S <sub>a</sub>	Área Superficial da Amostra
KV	Quilovolt
mm	Milímetros

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>18</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>20</b>
2.1	ESTRUTURA DO TRABALHO .....	20
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>22</b>
3.1	VIDROS.....	22
3.1.1	HISTÓRIA DOS VIDROS.....	22
3.1.2	ESTRUTURA DOS VIDROS.....	23
3.2	VIDROS FOSFATO.....	28
3.3	ÓXIDO DE ALUMÍNIO (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	33
3.4	ÓXIDO DE ZINCO (ZnO).....	36
3.5	DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO <sub>2</sub> ).....	40
3.6	ÓXIDO DE SÓDIO (Na <sub>2</sub> O).....	43
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>45</b>
4.1	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	45
4.2	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	48
4.2.1	DENSIDADE.....	48
4.2.2	UV-VIS.....	49
4.2.3	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR).....	51
4.2.4	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO MÉDIO (MIR).....	52
4.2.5	RAMAN.....	53
4.2.6	DIFRAÇÃO DE RAIO X (DRX).....	54
4.2.7	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	55
4.2.8	MICRODUREZA VICKERS.....	57

<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>59</b>
5.1	DENSIDADE.....	59
5.2	UV-VIS.....	61
5.3	FTIR.....	64
5.4	RAMAN.....	66
5.5	PREPARAÇÃO DE SBF.....	67
5.6	DRX.....	70
5.7	MEV.....	72
5.8	MICRODUREZA VICKERS.....	78
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>80</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>81</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Materiais naturais ou artificiais usados para substituir ou complementar as funções de tecidos vivos são denominados biomateriais (1). A biocompatibilidade refere-se à capacidade do biomaterial de coexistir harmoniosamente com os sistemas biológicos in vivo e vice-versa. Além disso, os biomateriais devem exibir características específicas, como comportamento bioinerte, bioatividade, bioestabilidade e biodegradabilidade (2,3). Dentre esses materiais se encontram os polímeros naturais que oferecem uma composição flexível e características únicas, mas muitas vezes não possuem a resistência mecânica necessária para suportar as tensões requeridas em diversas aplicações. Os metais apresentam alta resistência ao desgaste, resistência e ductilidade, mas sua alta taxa de corrosão e baixa biocompatibilidade os tornam indesejáveis para tecidos vivos, devido à possível liberação de íons metálicos que podem causar reações alérgicas (4). Já os compósitos combinam elastômeros reticulados, proporcionando-lhes módulos elásticos elevados, o que pode ser benéfico para a biocompatibilidade. E por último os vidros e as cerâmicas apresentam boa biocompatibilidade, juntamente com resistência à corrosão e compressão. No entanto, esses materiais tendem a ser frágeis, com alta densidade e baixa resistência à fratura (5–9).

Certas formulações de vidro exibem características bioativas, indicando sua capacidade de reagir quimicamente quando introduzidas em um ambiente fisiológico. Esses vidros têm a notável capacidade de se dissolver completamente em ambientes aquosos, similares àqueles encontrados no corpo humano, e a taxa de dissolução varia significativamente, dependendo da composição específica (10–12). Devido à sua capacidade de serem sintetizados com íons comumente presentes no corpo, esses vidros encontraram diversas aplicações no campo biomédico. Tais aplicações incluem a utilização na fixação de fraturas ósseas, na criação de estruturas tubulares para auxiliar na reparação de tecido neural e na liberação controlada de antimicrobianos ou medicamentos (13–17).

O pioneiro nesse contexto foi o chamado "Bioglass VR", um tipo de vidro bioativo que foi inicialmente sintetizado há quatro décadas por Hench e colaboradores. Este material pertence ao sistema químico  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$ . Em 1969, Hench e sua equipe descobriram que composições específicas de vidro exibiam não apenas excelente biocompatibilidade, mas também a notável capacidade de promover a união

de ossos (18–20). Os biovidros entraram em uso clínico em 1985 na forma de partículas finas, principalmente para aplicações odontológicas.

Um material bioativo é caracterizado por passar por um processo de duas etapas após sua implantação no organismo (2). Na primeira etapa, ele desencadeia reações superficiais específicas, principalmente quando em contato com simuladores de fluidos corporais (SBF). E na segunda etapa, forma-se uma camada semelhante à hidroxiapatita (HA), a qual desempenha um papel crucial nas interações com os tecidos duros e moles do corpo (9)(21).

Existem parâmetros cruciais para que os vidros bioativos funcionem como biomateriais eficazes. A biocompatibilidade, o tratamento térmico, a formação de hidroxiapatita, não deve desencadear inflamação, apresentar propriedades mecânicas adequadas, porosidade controlável e deve ser economicamente viável (9)(22–26).

Existem alguns biovidros que são importantes destacar pela sua aplicação e resposta no organismo, como os vidros de silicato, que têm um impacto significativo na mineralização óssea e na ativação genética. Apresentam resposta intracelular e extracelular através da liberação de íons solúveis, como Si, Ca, P e Na, da superfície do vidro (27). Esses vidros têm se mostrado benéficos para a proliferação e diferenciação de células osteoblásticas em culturas celulares convencionais *in vitro* (28). Já os vidros de borossilicato foram pioneiros em aplicações biomédicas. São altamente reativos e se convertem mais rapidamente em hidroxiapatita do que seus equivalentes de sílica (29,30). O boro, essencial para a saúde óssea, eleva o pH do meio de cultura. *In vitro*, esses vidros apoiam a proliferação e diferenciação celular, enquanto *in vivo* são conhecidos por aumentar a infiltração tecidual (31,32). Os vidros metálicos apresentam propriedades excepcionais, incluindo alta resistência, grande limite de deformação elástica, alta tenacidade à fratura e baixo módulo de elasticidade. São biodegradáveis *in vivo*, mas contêm níquel, o que pode desencadear alergias e potencialmente ser carcinogênico (9)(33–37).

A inclusão de dopantes e modificações na composição dos vidros oferece a capacidade de ajustar a taxa de dissolução, tornando o vidro adequado para aplicações específicas. Embora sua utilização clínica seja menos comum em comparação com outros biomateriais, a crescente solubilidade dos vidros à base de fosfato os torna especialmente apropriados para serem empregados como materiais bioativos degradáveis. Nestes casos, os biomateriais ou seus produtos de dissolução desempenham um papel ativo na engenharia de tecidos (17)(37,38).

## 2 OBJETIVOS

Este trabalho é resultado de uma colaboração entre o Grupo de Engenharia e Espectroscopia de Materiais (GE2M) da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF) e a Professora Doutora Ana Carolina Morais Apolonio do departamento de Biologia da UFJF. Seu objetivo central é a síntese e caracterização de Vidros Fosfatos, bem como Vidros Fosfatos dopados com Titânio, com um foco abrangente que engloba a análise de estrutura, propriedades ópticas, propriedades mecânicas e características biológicas. Tudo isso visa a possibilidade de aplicação desses materiais como elementos bioativos.

Para atingir esses objetivos, o processo inicial consistiu na síntese dos vidros de fosfato e dos vidros de fosfato dopados com titânio, empregando a técnica de têmpera de fusão. No que diz respeito à investigação da estrutura dos vidros, uma variedade de técnicas foi empregada, incluindo FTIR (Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier) nas faixas MIR (Infravermelho Médio) e NIR (Infravermelho Próximo), juntamente com Difração de Raio X e Raman. A caracterização das propriedades ópticas foi realizada por meio da espectroscopia UV-VIS. O trabalho também abordou medidas de densidade e caracterização mecânica dos vidros usando a técnica de microdureza Vickers, além de empregar Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para análise morfológica.

### 2.1 ESTRUTURA DO TRABALHO

A tese que está sendo apresentada é composta por um total de 7 capítulos, cada um com um propósito específico. O primeiro capítulo, introduzido anteriormente neste documento, é a introdução ao trabalho. No capítulo 2, são delineados os objetivos do estudo e a estrutura do trabalho, fornecendo uma visão geral do que será abordado.

Posteriormente, no capítulo 3 de revisão bibliográfica, são explorados tópicos relacionados aos vidros de maneira abrangente, incluindo sua definição, propriedades e aplicações gerais. O foco é direcionado para os vidros fosfato, uma vez que eles representam o material principal de análise neste trabalho. Neste mesmo capítulo, há uma discussão sobre o Óxido de Alumínio, Óxido de Zinco, Óxido de Titânio e Óxido de Sódio, que desempenham papéis fundamentais como modificadores e formadores dos vidros fosfato examinados aqui.

No capítulo 4 são apresentados os materiais e as técnicas utilizadas para caracterizar os vidros, abrangendo o processo de preparação dos vidros e detalhando as técnicas empregadas para as análises.

No capítulo 5, os resultados das análises realizadas nos vidros, tanto os de fosfato quanto os de fosfato dopados com titânio, são exibidos e discutidos. Essa discussão envolve comparações com dados já publicados anteriormente, fornecendo uma contextualização mais ampla dos resultados obtidos.

No capítulo 6, são apresentadas as conclusões deste trabalho, bem como as considerações finais. Finalmente, no capítulo 7, são listadas as referências bibliográficas utilizadas ao longo da tese, oferecendo uma base sólida para os dados e informações apresentadas.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 VIDROS

##### 3.1.1 HISTÓRIA DOS VIDROS

O vidro é um dos materiais mais versáteis disponíveis, com uma ampla gama de composições, formas e tamanhos praticamente ilimitados, tornando-o uma escolha excepcional para a criação de objetos e produtos diversos. Há cerca de 2.500 anos a.C., o vidro começou a ser desenvolvido por motivos estéticos. As principais fontes de sais alcalinos naquela época eram os depósitos resultantes da evaporação de antigos mares e lagos sem litoral, bem como as cinzas de matéria vegetal. Os vidros egípcios antigos eram ricos em potássio. O uso de cinzas como fundente para criar vidro provavelmente teve origem no processo de esmaltagem de cerâmica. Em métodos primitivos de queima, as panelas eram empilhadas e cobertas com combustíveis como palha, junco ou madeira, cujas cinzas reagiam com a argila ou o material silicioso da panela (39)(40).

Os primeiros vidros não possuíam transparência e eram principalmente utilizados para criar imitações de pedras semipreciosas em diversas cores. Eles eram processados como contas ou pequenos recipientes para cosméticos. Além disso, o vidro era fundido e prensado para produzir tigelas e utensílios vazados. De acordo com Plínio, acredita-se que o vidro tinha suas origens na região conhecida como Fenícia, que corresponde ao atual Líbano e estava próxima da Judéia, atual Israel. Ao longo de séculos, a produção de vidro ocorreu em oficinas primárias no Oriente Médio, sendo transportado pelos Fenícios por todo o Mar Mediterrâneo e posteriormente transformado em oficinas secundárias (40–42).

O processo de fusão frequentemente ocorria em duas fases devido à necessidade de pré-reagir as matérias-primas antes de serem adicionadas ao recipiente final. A etapa preliminar, chamada de "fritagem", era essencial para obter vidro de qualidade aceitável a temperaturas relativamente baixas, que eram alcançadas nos fornos da época. O método de fritagem continuou sendo empregado, especialmente na produção de recipientes de vidro, ao longo do século XIX, especialmente para a fabricação de tipos de vidro particularmente resistentes.

Georg Agricola descreveu que alguns fabricantes de vidro utilizavam três fornos distintos em seu processo. O primeiro era um forno de fritagem usado para a pré-reação da mistura de matérias-primas. Nesse forno abobadado, a mistura era queimada até parcialmente derreter, tornando-se um material parcialmente vítreo. Após o

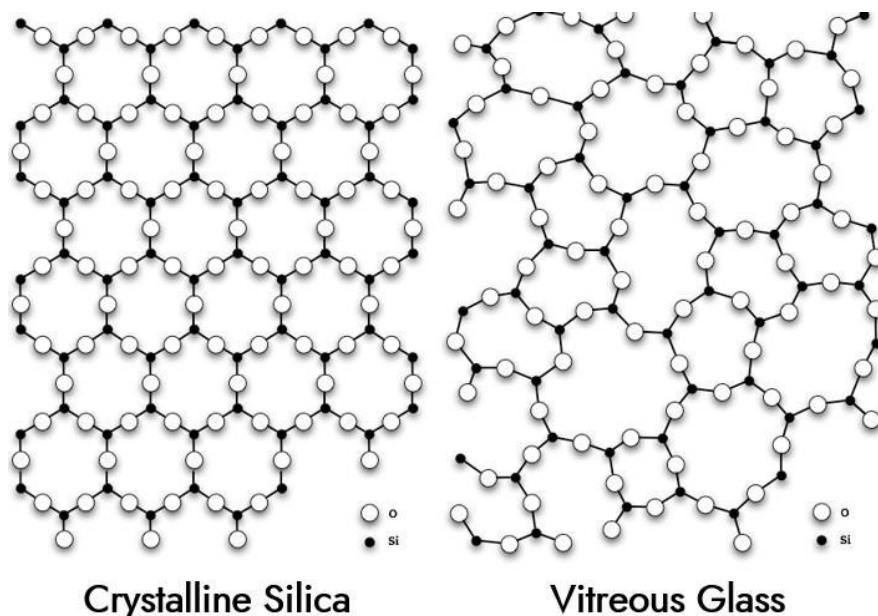
resfriamento, esse material era quebrado e, em seguida, introduzido nos potes que já estavam posicionados no segundo forno, conhecido como forno de fusão.

O forno de fusão era geralmente de formato circular e composto por duas partes. A parte inferior continha a câmara de fogo, com um orifício estreito na frente para a introdução de lenha na fornalha. No centro da abóbada da parte inferior havia um grande buraco redondo que permitia a passagem da chama para a câmara superior. Na parte traseira desse forno, um orifício permitia que o calor fosse transferido para o terceiro forno, a câmara de recozimento (40)(43).

### 3.1.2 ESTRUTURA DOS VIDROS

Os primeiros estudos sobre vidro remontam aproximadamente a 1920 (44). Naquela época, o desenvolvimento de novas composições de vidro geralmente envolvia uma abordagem de tentativa e erro, combinada com o conhecimento adquirido ao longo de anos de experiência por tecnólogos de vidro. Atualmente, estudiosos e cientistas de vidro têm uma compreensão mais profunda de como as propriedades do vidro variam de acordo com sua composição e estrutura, permitindo que adaptem suas criações de acordo com requisitos específicos. Duas características fundamentais dos vidros que devemos destacar são sua estrutura amorfa e seu comportamento térmico, que inclui uma faixa de transição vítrea ( $T_g$ ), o intervalo de temperatura no qual um sistema passa de um líquido super-resfriado para um vidro sólido. Ao contrário dos sólidos cristalinos, os vidros não possuem uma ordem de longo alcance, como mostrado na figura 3.1 abaixo. Além disso, quando aquecidos, os vidros apresentam uma redução gradual em sua viscosidade em várias ordens de grandeza, tornando-os suscetíveis a uma variedade de processamentos em diferentes formatos (45,46).

Figura 3.1 – Representação bidimensional a esquerda de um arranjo cristalino de sílica e a direita uma rede de vidro sem periodicidade e simetria.



Fonte: <https://www.glassflake.com/blog/2021/07/05/molecular-engineering-perfecting-glass-composition/> - acessado em 21 de setembro de 2023.

A base estrutural para a formação de vidros por fusão e resfriamento foi estabelecida por Zachariasen quando ele propôs que "a organização atômica em vidros era caracterizada por uma rede tridimensional estendida, que carecia de simetria e periodicidade de longo alcance" e que "as forças interatômicas eram comparáveis às encontradas em um cristal correspondente" (47,48).

Os vidros de óxido são tradicionalmente fabricados através da fusão de precursores, como óxidos inorgânicos, carbonatos, fluoretos etc., em cadinhos feitos de metal ou cerâmica, a temperaturas elevadas, geralmente situadas entre 1200 e 1500°C para vidros bioativos, embora isso possa variar dependendo da composição específica. Quando o resfriamento ocorre rapidamente o bastante, a cristalização é impedida, resultando na formação de vidro (49)(50).

As aplicações dos vidros estão presentes em uma variedade de objetos do nosso dia a dia, abrangendo desde os mais comuns, como copos e recipientes, até os de alta tecnologia, como a produção de fibras ópticas e telas sensíveis ao toque. Essa versatilidade torna o vidro um material fundamental em diversas áreas da nossa vida moderna (48,51).

É comum associarmos vidros a materiais transparentes e quebradiços, levando à suposição errônea de que todos os vidros têm a mesma composição. No entanto, as

propriedades e aplicações dos vidros dependem diretamente de sua composição química. Embora mais de 90% dos vidros utilizados globalmente sejam baseados em óxidos, especialmente o óxido de silício, é importante destacar a contribuição significativa de outros tipos de vidros na produção e aplicação contemporânea.

Além dos vidros à base de óxidos, como o vidro de sílica, existem também vidros fosfatos, boratos e teluritos, que têm ampla utilidade em diversas aplicações. Além disso, há os vidros de calcogenetos, vidros halogenetos e vidros metálicos, que não são compostos por óxidos, mas possuem propriedades específicas que os tornam valiosos em áreas como eletrônica, óptica, medicina e muitas outras.

Portanto, a diversidade de composições de vidros desempenha um papel fundamental em sua versatilidade e aplicação em uma ampla gama de indústrias e tecnologias, indo além da imagem tradicional de vidros apenas como materiais frágeis e transparentes (48)(52).

As vitrocerâmicas são materiais que consistem em duas fases: uma fase vítrea (vidro) e uma fase cristalina. Em muitos casos, o objetivo é evitar que o vidro cristalize, um processo chamado de devitrificação. No entanto, com as vitrocerâmicas, o crescimento controlado de cristais é intencionalmente incentivado nos vidros para criar materiais com propriedades específicas e bem definidas. Esses materiais têm um coeficiente de expansão térmica próximo de zero, o que lhes confere a capacidade de resistir a choques térmicos extremos.

Isso significa que os materiais de vitrocerâmica podem ser submetidos a mudanças bruscas de temperatura, como ser retirados de temperaturas baixas, como geladeiras e freezers, e colocados em superfícies com temperaturas elevadas, como fornos, chapas ou fogões, sem se quebrarem devido ao choque térmico. Essa propriedade os torna ideais para aplicações em utensílios de cozinha, como panelas e pratos, que precisam suportar variações de temperatura significativas sem quebrar (48)(51).

A maioria dos vidros é estudada principalmente para a produção de materiais de estado sólido como laser, fibras ópticas de baixa perda e materiais fotônicos (53). Em geral, materiais vítreos são isolantes, o que significa que são necessárias energias superiores a 5 eV para excitar elétrons da banda de valência para a banda de condução. Em contraste, os cristais diferem dos vidros porque têm uma estrutura atômica ordenada e periódica (53,54).

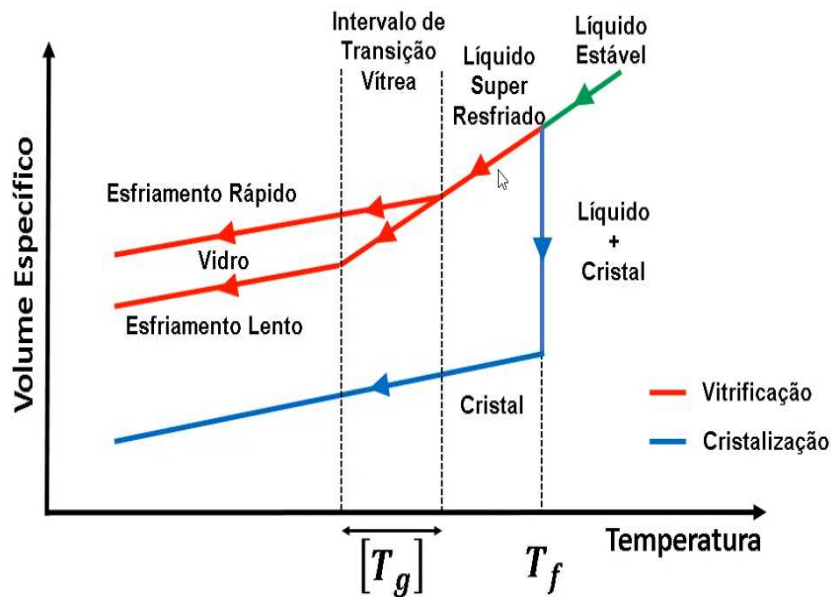
Embora as definições tradicionais de vidro o descrevam como um material sólido não cristalino (55) e um produto inorgânico resultante da fusão que foi resfriado até uma condição rígida sem cristalização (56), é importante destacar que essas definições são mais abrangentes. Por exemplo, existem materiais sólidos não cristalinos, como os xerogéis, que claramente não se enquadram na categoria de vidro. Além disso, nem todos os vidros são necessariamente compostos por materiais inorgânicos, e não são exclusivamente produzidos pelo método de resfriamento rápido do material fundido. Os vidros também podem se formar em resposta a variações na pressão, por meio de processos de polimerização ou pela precipitação de uma fase gasosa (40).

Uma vez que o vidro seja considerado um não-cristal, é importante destacar que há uma distinção entre vidros e sólidos amorfos. Uma perspectiva clássica sugere que o vidro é o resultado da fusão de seus constituintes, seguida de um resfriamento rápido, resultando em um sólido amorfo. Embora o método mais comum para fabricar vidro envolva a fusão seguida de resfriamento rápido, existem outras técnicas para produzi-lo. Um exemplo é o processo sol-gel, e outra técnica é a deposição química de vapor. Ambas as abordagens não requerem altas temperaturas para a formação de vidro (45).

Independentemente da forma como um vidro é obtido, uma característica comum que o distingue de outros materiais sólidos amorfos é a transição vítrea que é ausência de estabilidade interna do material não-cristalino. Pode-se definir vidro como um sólido não cristalino que apresenta o fenômeno da transição vítrea. Transição vítrea é reconhecida como um evento térmico, que marca a passagem suave de um sólido (vidro) para o estado líquido (melt) super-resfriado durante o aquecimento, ou a passagem de um líquido super-resfriado altamente viscoso em um sólido (vidro) durante o resfriamento (40,45).

A região de transição vítrea é caracterizada por alterações em diversas propriedades da solução fundida super-resfriada, como mostrado no diagrama volume-temperatura ( $V - T$ ) abaixo, representado pela figura 3.2. Dependendo da taxa de resfriamento, o material que está abaixo de sua temperatura de fusão ( $T_f$ ) pode resultar em um estado cristalino ou super-resfriado.

Figura 3.2 – Representação do diagrama Entalpia/Volume – Temperatura de vidro.



Fonte: Modificado de Scientific Figure on ResearchGate - [https://www.researchgate.net/figure/Temperature-dependence-of-enthalpy-volume-of-glass-forming-melt\\_fig3\\_327542168](https://www.researchgate.net/figure/Temperature-dependence-of-enthalpy-volume-of-glass-forming-melt_fig3_327542168). Acessado em 13 de Setembro de 2023.

Para que ocorra cristalização, é necessário que a temperatura diminua abaixo de  $T_f$ , a temperatura de fusão. A cristalização acontece quando há um número suficientemente grande de núcleos presentes no volume do material e a taxa de crescimento dos cristais é suficientemente alta. Após o resfriamento, os cristais formados se contraem e assumem o estado cristalino. No entanto, se a cristalização não ocorrer abaixo de  $T_f$ , a massa líquida passa para o estado de líquido super-resfriado e o volume continua a se contrair. Isso acontece porque as moléculas se rearranjam para compensar a redução da energia do sistema devido ao resfriamento (48,54).

À medida que o resfriamento continua, as moléculas perdem mobilidade, resultando em um aumento rápido da viscosidade do sistema. Quando a temperatura atinge um valor suficientemente baixo, os grupos moleculares formados não conseguem mais se rearranjar rapidamente o suficiente para atingir o volume característico da temperatura. Nesse ponto, o material se comporta essencialmente como um sólido, e esse é o estado vítreo (48,54).

A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é determinada pela interseção da linha de resfriamento com a linha que marca a transição para o estado vítreo. A taxa de resfriamento utilizada no processo afeta a temperatura de transição vítrea. Podemos

observar dois processos de resfriamento: um mais rápido resulta em uma temperatura de transição, exemplificado como  $Tg_2$ , e um mais lento resulta em uma temperatura de transição  $Tg_1$ , com  $(Tg_2) > (Tg_1)$ . O volume final do material é menor para taxas de resfriamento mais lentas (comparando a mesma composição), porque as moléculas têm mais tempo para se organizar. Portanto, pode-se dizer que a temperatura de transição vítrea carrega informações sobre a composição do material e a forma como o vidro foi produzido (48,54).

Os vidros foram empregados devido à sua capacidade de serem produzidos com alta uniformidade e dimensões consistentes (57). Além disso, essas estruturas vítreas podem ser enriquecidas com íons de Terras Raras e nanopartículas semicondutoras ou metálicas. Vale a pena mencionar a flexibilidade dos seus componentes químicos, que é outra característica significativa em comparação com os materiais cristalinos (48) (58).

Os elementos dopantes em estruturas vítreas são tratados como impurezas que são incorporadas ao vidro durante seu processo de fabricação, ocupando posições aleatórias em sua estrutura. A capacidade de variação de aplicações de materiais vítreos se deve à sua característica isotrópica. Essas aplicações abrangem desde servir como matriz hospedeira na produção de lasers até a fabricação de fibras ópticas. Os vidros podem ser dopados com concentrações elevadas, mantendo uma excelente uniformidade, e podem ser moldados em uma ampla variedade de formas e tamanhos, desde fibras com apenas alguns micrômetros de diâmetro até hastes com 2,0 metros de comprimento, bem como discos com diferentes diâmetros e espessuras (48)(59).

Os elementos usados como dopantes, que são considerados impurezas, são introduzidos durante a fabricação das matrizes vítreas e ficam posicionados nos espaços vazios da estrutura do vidro. Esses dopantes utilizados têm níveis de energia específicos, que se situam entre as bandas de condução e de valência do próprio vidro (48,54).

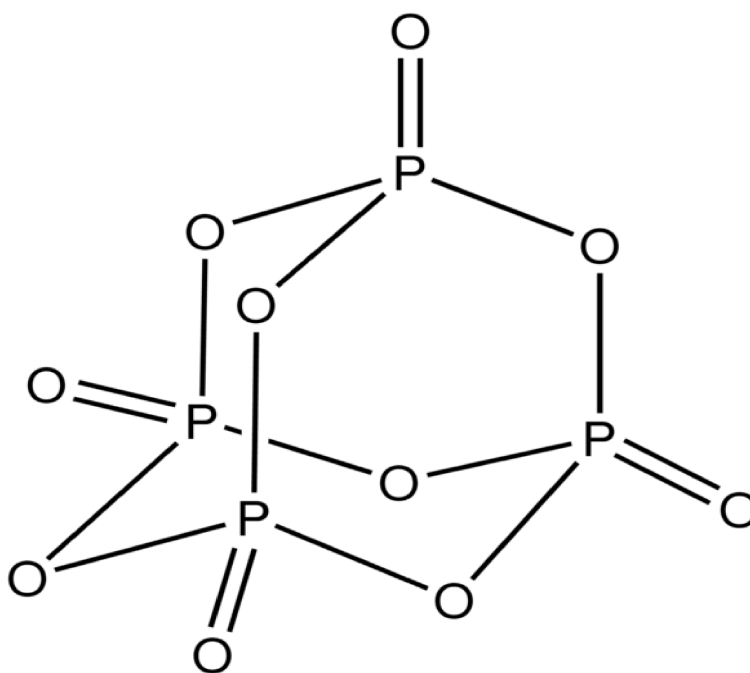
### 3.2 VIDROS FOSFATO

Em 1980, foram introduzidos vidros que têm como base o fosfato, nos quais o componente  $P_2O_5$  desempenha um papel fundamental como criador da estrutura da rede. Esses vidros apresentam uma unidade estrutural de fosfato  $[PO_4]$  em formato tetraédrico, caracterizada por uma notável assimetria intrínseca. Essa disparidade estrutural é responsável pela sua resistência relativamente baixa, e também pela

propensão das ligações fosforo – oxigênio – fosforo (P-O-P) a se hidratarem com facilidade (60–62).

O fósforo apresenta uma ampla gama de possíveis configurações de ligação, de maneira similar ao silício (63). Ele é predominantemente encontrado nos estados de oxidação III e V. Além disso, o fósforo existe em diversas formas alotrópicas e, quando se combina com o oxigênio, pode originar aproximadamente seis estruturas de óxidos distintas. Entre essas estruturas, destaca-se o  $P_4O_{10}$ , também conhecido como pentóxido de fósforo. O termo  $P_4O_{10}$  é atribuído à sua estrutura molecular, que consiste em quatro unidades de  $PO_4$  organizadas em um arranjo anelar. Nesse arranjo, três dos átomos de oxigênio de cada unidade de fosfato estão ligados a átomos de fósforo adjacentes, enquanto o quarto oxigênio forma uma ligação dupla com o fósforo. Essa organização é semelhante à encontrada no  $P_4O_{10}$  amorfo, que é descrito como uma rede tridimensional de tetraedros  $PO_4$  interconectados (63). A figura 3.3 ilustra essa estrutura tridimensional de tetraedros  $PO_4$  (40).

Figura 3.3 – Representação da rede tridimensional de pentóxido de fósforo.



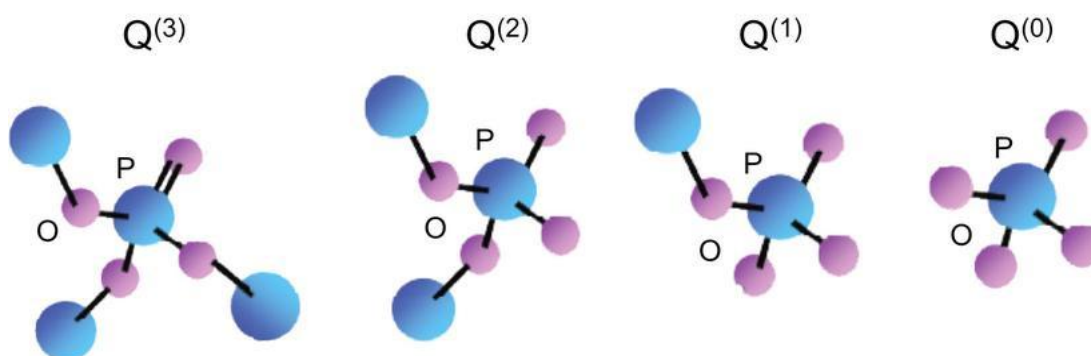
Fonte: <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/sial/298220>. Acessado em 28 de Setembro de 2023.

Uma vez que as formas poliméricas do  $P_4O_{10}$  apresentam uma grande sensibilidade à hidrólise, que tem como resultado a produção de  $H_3PO_4$ , resulta na

facilidade do processo de dissolução dos vidros de fosfato em água. Essa propensão à dissolução está associada à regra de Goldschmidt, que estipula que uma proporção adequada de raios iônicos entre cátions e ânions, geralmente na faixa de 0,2 a 0,4, favorece a formação de vidro. O  $P_2O_5$  atende a essas condições, tornando-se um dos óxidos que satisfazem essa regra. Outro fator importante a se destacar é a coordenação quádrupla do fósforo com átomos de oxigênio, fazendo com que seja um elemento contribuinte na estrutura da rede de vidro, conforme proposto por Zachariasen (64). Essa afirmação é respaldada pelo alto valor do seu campo iônico, como enfatizado por Dietzel.(40)(65).

Ao introduzir óxidos que provocam mudanças na estrutura do  $P_2O_5$ , é possível criar uma vasta gama de composições de vidro em várias combinações. Quando um óxido alterador é adicionado à matriz do  $P_2O_5$ , ocorre a quebra das ligações P-O-P, resultando na formação de oxigênio com ligações simples e carga negativa, cujas cargas são neutralizadas pelos cátions dos óxidos modificadores. Zachariasen (64), em seus estudos, mostrou que a estrutura dos vidros de fosfato consiste em unidades  $PO_4$ , onde pelo menos um dos átomos de oxigênio não está ligado a outros tetraedros adjacentes. Para interpretar a estrutura dos vidros de fosfato, seguimos a nomenclatura adotada para os silicatos, que foi introduzida por Lippmaa et al.(66). Para tal consideramos o número de oxigênios ligados em pontes por tetraedro e resulta na terminologia "Qn" bem conhecida. Assim, a estrutura dos vidros de fosfato pode consistir em vários arranjos de tetraedros, como ilustrado na Figura 3.4.

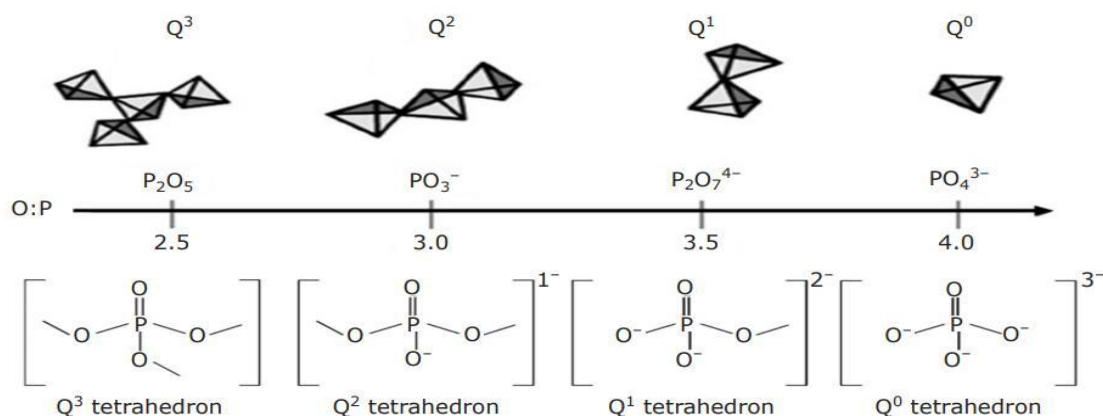
Figura 3.4 – Representação das unidades de redes tridimensional de pentóxido de fósforo – os átomos de oxigênio (rosa) são conectados a átomos de fósforo (azul).



Fonte: Fletcher, Luke; Witcher, Jonathan et al.(67)

Ahmed, Ifty; Ren, Hong e Booth, Jonathan, mostraram, representado na figura 3.5, as classificações tetraédricas de fosfato usadas para definir a estrutura dos vidros de fosfato e as proporções O:P e também as espécies Qn das mesmas(68).

Figura 3.5 – Representação das redes tridimensionais do fosfato, proporções e unidades Qn.



Fonte: Ahmed, Ifty; Ren, Hong et al.(68)

Thilo categorizou as composições de fosfato em três grupos, começando pelos ultrafosfatos em que a relação O/P é menor que 3, os polifosfatos que apresentam a relação O/P até que 3 e os metafosfatos quando O/P é igual ou maior que 3 (69). Os íons de fosfato tendem a formar estruturas de cadeia longa que demonstram alta estabilidade quando estão em solução. Por apresentarem elevada carga negativa, os ânions estabelecem ligações fortes com cátions através de ligações covalentes, resultante da ressonância presente nos tetraedros  $PO_4$  (70). Conforme observado por Hoppe (71), a adição de óxidos modificadores ao  $P_2O_5$  amorfo ajuda a estabilizar a estrutura dos materiais, criando assim, ligações M-OP que compensam a quebra dos polímeros resultante da redução no número de ligações P-O-P.(40)

O  $P_2O_5$  amorfo é constituído por grupos  $Q^3$ , as ligações  $P = O$  representam pontos frágeis na estrutura, fazendo com que a rede seja relativamente delicada. Ao mesmo tempo, essa rede é muito hidrofílica, o que justifica sua habilidade em reter água e formar ligações P-OH, típicas do pentóxido de fósforo, assim como nos vidros de ultrafosfato. Quando há a existência de óxidos modificadores incorporados nos materiais, as ligações P-O-P são quebradas, resultando em ligações P-NBO, assim os oxigênios terminais se ligam aos cátions dos modificadores. Ao atingir a composição de metafosfato, em que a relação O/P é igual a 3, permanecem apenas cadeias ou anéis contendo grupos do tipo  $Q^2$ . Com a subsequente introdução de um modificador, os

grupos  $Q^2$  são convertidos em  $Q^1$ , quebrando a cadeia polimérica da estrutura até se chegar ao ortofosfato. Quando se chega nessa estrutura, surgem as espécies  $PO_3^{4-}$  que, devido à sua propensão significativa para cristalizar com cátions, delimitam o limite da formação de vidro na região dos polifosfatos.(40)

Os vidros de fosfato têm um potencial promissor na área da medicina regenerativa devido à sua capacidade de dissolução, a qual é fortemente influenciada pela composição. Portanto, é possível ajustar a taxa de dissolução ao incluir óxidos metálicos apropriados, como óxido de titânio, cobre, níquel e manganês, na formulação do vidro(72–77).

Os vidros bioativos à base de fosfato são especialmente adequados para uso como biomateriais, uma vez que se degradam de maneira segura no corpo ao longo de um período variável, dependendo da composição do vidro. Esses vidros podem ser projetados para conter substâncias terapêuticas, que são gradualmente liberadas no corpo à medida que o vidro se dissolve. Por essa característica esses vidros se tornam apropriados para diversas aplicações, entre elas o reparo ósseo, a regeneração neural e a administração controlada de antimicrobianos ou medicamentos. Os materiais amorfos, em particular, possuem uma vantagem, pois a ausência de estrutura cristalina permite o ajuste de suas propriedades por meio de variações contínuas na composição. A taxa de dissolução é influenciada pela composição do vidro e sua estrutura atômica, que podem ser modificadas pela incorporação de dopantes, sejam átomos ou moléculas. Além disso, compreender as reações químicas que ocorrem quando o vidro entra em contato com o ambiente fisiológico é essencial. Portanto, é necessário analisar a estrutura da superfície do vidro e como ela se modifica em relação à estrutura interna do vidro. Os vidros se dissolvem de maneira uniforme, com as composições envolvendo a hidratação de cadeias de fosfato inteiras em solução, antes que ocorra qualquer hidrólise significativa das ligações P - O - P. A observação de que as cadeias de fosfato não se fragmentam no vidro sugere que a ligação entre a cadeia inteira e o modificador é o fator mais crucial na dissolução. (78)

Devido à sua higroscopicidade, a preparação de vidros ultrafosfato requer um ambiente controlado (79). Em contraste, vidros classificados como metafosfatos e polifosfatos demonstram uma maior estabilidade química em comparação com as composições de vidros ultrafosfato. A incorporação de óxidos metálicos afeta as propriedades e estruturas do vidro de várias maneiras, podendo melhorar a resistência do vidro à ação de líquidos aquosos (80–83). Os efeitos específicos de cada óxido

podem ser compreendidos através das distintas características dos cátions, incluindo a intensidade do campo catiônico ou o número de coordenação do cátion. (84)

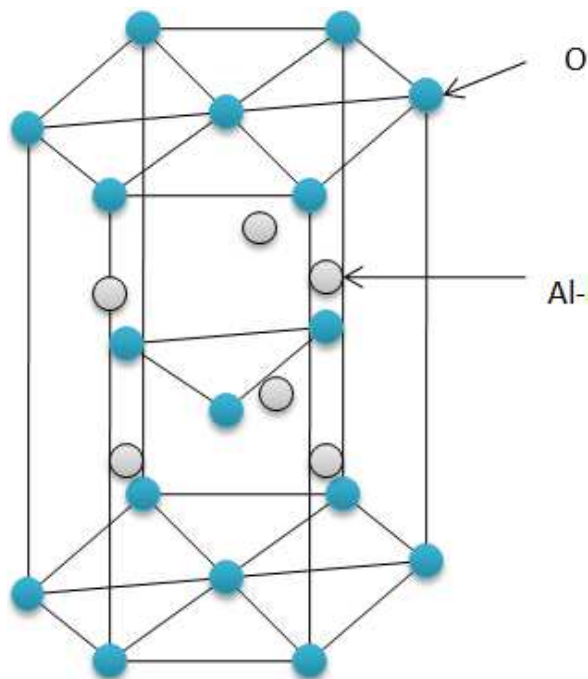
Os vidros de fosfato têm sido extensivamente pesquisados como sistemas para a liberação controlada de íons antibacterianos, como prata, cobre, zinco e gálio, também são utilizados na construção tridimensional de tecidos musculares na engenharia de tecidos (85). Adicionalmente, esses materiais têm a capacidade de serem utilizados na fabricação de fibras de vidro. Essa propriedade única dos vidros à base de fosfato os torna apropriados para aplicações na engenharia de tecidos moles, servindo como guias para a regeneração de tecidos musculares ou nervosos. Na área da engenharia de tecidos duros, os vidros fosfatados são reconhecidos como materiais regenerativos para o tecido ósseo, podendo ser empregados na forma de massa ou em pós, juntamente com polímeros, na produção de materiais compósitos.(72)(86,87).

### 3.3 ÓXIDO DE ALUMÍNIO ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

O óxido de alumínio, conhecido como alumina e representado pela fórmula  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , apresenta várias vantagens em termos de propriedades térmicas, químicas e físicas quando comparado a diversos materiais cerâmicos. Ele é extensivamente utilizado em tijolos refratários, abrasivos e embalagens para circuitos integrados. Além disso, há uma crescente demanda por  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em aplicações de dispositivos eletrônicos, como lasers, lâmpadas de alta pressão e biocerâmicas. Devido à sua alta resistência e estabilidade em temperaturas elevadas, o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  também desempenha um papel significativo em dispositivos de sensores de gás.

A estrutura cristalina do óxido de alumínio, conhecido como corindo, exibe uma disposição de ânions de oxigênio (com um raio aproximado de 0,14 nm) que define uma estrutura hexagonal compacta. Os cátions de alumínio (com um raio aproximado de 0,053 nm) ocupam dois terços dos sítios octaédricos na rede HCP. A elevada carga (3+) dos cátions resulta na ocupação máxima de espaço na estrutura. Para manter a neutralidade elétrica na estrutura, é possível ter apenas dois íons  $\text{Al}^{3+}$  para cada três íons  $\text{O}^{2-}$ , conforme ilustrado na figura abaixo.(88)

Figura 3.6 – Representação da estrutura Corindo ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Em azul é representado os ânions de Oxigênio e em cinza os cátions de Alumínio.



Fonte: <https://www.vedantu.com/question-answer/aluminium-oxide-is-soluble-in-water-state-true-class-11-chemistry-cbse-5f5a42948f2fe249189d80ac>. Acessado em 23 de Novembro de 2023.

Introduzir um óxido alcalino, como o óxido de alumínio, no formador de vidro, pentóxido de fósforo,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , pode resultar em alterações estruturais na rede de vidro. Um acréscimo progressivo na concentração do óxido de alumínio (óxido modificador) resulta em um aumento significativo na quantidade de átomos de oxigênio sem ligações (NBO) na estrutura da rede de fosfato. A introdução de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na matriz de fosfato modificada desempenha uma função única devido à presença de diversas espécies de coordenação associadas ao  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , tais como unidades tetraédricas ( $\text{AlO}_4$ ), pentaédricas ( $\text{AlO}_5$ ) ou octaédricas ( $\text{AlO}_6$ ), variando conforme a coordenação específica (89). Essa condição pode levar a um aumento na extensão da polimerização estrutural, atribuído à presença das diversas espécies coordenadas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .(90)

Quando o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é adicionado aos vidros de fosfato, observa-se uma predominância na estrutura de poliedros octaédricos de  $\text{AlO}_6$  (91,92). O número de coordenação do alumínio permanece em torno de seis para razões oxigênio e fósforo  $\left(\frac{[\text{O}]}{[\text{P}]}\right)$  de até 3,5, conhecidas como pirofosfato (93). Brow et al. abordaram a influência da relação  $\frac{\text{O}}{\text{P}}$  no grau de polimerização dos fosfatos, no estado de ligação do alumínio e

seus efeitos nas propriedades físico-químicas (94,95). Smith et al. (96) estudaram amostras compostas por óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), óxido de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) e pentóxido de fósforo ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ), nas quais foram variadas as concentrações de óxido de sódio e óxido de alumínio. Conforme os resultados da RMN, verificou-se que, inicialmente, o alumínio, em baixas concentrações, está predominantemente coordenado seis vezes. (94)

A coordenação do alumínio com um número igual a 4 não é a configuração preferida na maioria dos vidros de aluminofosfato. A formação do alumínio tetraédrico ocorre apenas em concentrações mais elevadas de alumínio e oxigênio (91). Brow et al. utilizaram ressonância magnética nuclear (RMN) para investigar o impacto da alumina na estrutura de vidros de aluminofosfato binários (97). O acréscimo de alumina resultou em uma redução no número médio de coordenação do alumínio. Esse valor diminuiu de aproximadamente 5,3 para 4,8, considerando concentrações de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que variaram entre 31,9% e 34,5% em mol. Essa tendência foi corroborada pelo modelo estrutural proposto por Hoppe (71), que indica que o número de coordenação do Al é determinado pela disponibilidade de oxigênios terminais.(84)

Em vidros a base de fosfatos o número de coordenação do alumínio é mais difícil de se entender que se comparado aos vidros a base de silício. Os átomos de alumínio desencadeiam ligações cruzadas entre as cadeias de fosfato por meio da formação de ligações Al – O – P com caráter covalente, resultando em um fortalecimento considerável da rede, independentemente do número de coordenação. (94). Isso pode ocorrer em vidros de borossilicato, silicato e fosfato, uma vez que a mudança nos parâmetros físicos depende do papel estrutural como unidades tetraédricas de  $\text{AlO}_4$ . (90)

Estudos de vidros fosfato contendo óxido de alumínio mostraram um aumento da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), na densidade, no índice de refração e em contrapartida uma redução no coeficiente de expansão térmica. Esses fatores são explicados pelo fortalecimento da rede devido ao aumento das ligações P – O – Al. Esse fortalecimento ocorre devido ao aumento das ligações cruzadas entre as unidades  $\text{PO}_4$ . As ligações P – O – Al são mais covalentes do que as ligações P – O – P, o que tem um impacto direto nas propriedades do vidro(98,99). Já a adição de óxidos de metais alcalinos, como potássio (K), sódio (Na) ou lítio (Li), resulta na conversão de redes tridimensionais em cadeias lineares de fosfato, rompendo as ligações P – O – P e formando átomos de oxigênio sem ponte (NBOs) que estabelecem ligações P – O – Na (K, Li) mais fracas do que as ligações P – O – Al(99,100).

A incorporação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  no vidro fosfato impacta suas propriedades, resultando em uma melhoria na durabilidade química devido ao aumento na extensão da polimerização estrutural. Essa melhoria está relacionada aos tetraedros de alumínio (Al) e os tetraedros de fósforo (P) formando redes reticuladas Al – O – P que são isoestruturais (101). Além da adição de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pode-se incluir outros óxidos metálicos de cátions de alta valência, como  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  que contribuem para aprimorar a estabilidade a longo prazo do vidro fosfato. O aumento da estabilidade está relacionado com a quebra das ligações P – O – P e pela formação de ligações cruzadas P – O – M entre as cadeias de fosfato.(102)

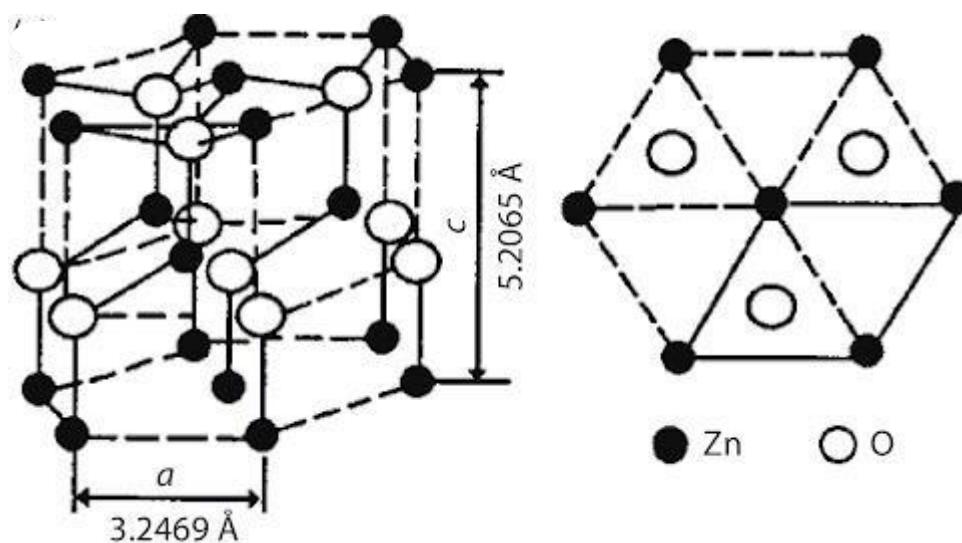
O  $\text{Al}_2\text{O}_3$  desempenha simultaneamente o papel de formador de rede e modificador de rede. Para alguns autores ele pode reduzir a bioatividade dos vidros fosfato. No entanto, essa conclusão parece ser muito generalizada, pois a otimização cuidadosa do teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , dependendo da composição específica do vidro, pode melhorar tanto a estabilidade quanto a bioatividade do material(102). A inclusão de apenas 3% em peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é capaz de suprimir a capacidade de ligação ao osso (103). O  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e a sílica são amplamente utilizados como cerâmicas em implantes dentários e ósseos, contribuindo para melhorar a estabilidade desses implantes ao longo do tempo(104). A característica principal desses materiais para essa aplicação é a alta resistência mecânica, além de sua notável estabilidade em diversos ambientes. Eles são comumente empregados em cirurgias de substituição parcial e total do quadril. Resultados de testes de biocompatibilidade em cerâmica de alumina não demonstram sinais de rejeição do implante.(105)

### 3.4 ÓXIDO DE ZINCO (ZnO)

O óxido de zinco (ZnO), um semicondutor de banda larga (3,4 eV), exibe uma estrutura wurtzita estável com parâmetros de rede  $a = 0,325$  nm e  $c = 0,521$  nm, como mostrado na figura 3.7. Esse composto tem despertado interesse em estudos devido às suas propriedades versáteis, encontrando aplicações em eletrônica transparente, emissores de luz ultravioleta (UV), dispositivos piezoelétricos, sensores químicos e eletrônica de spin.

As nanoestruturas de ZnO, como nanofios, nanotubos, nanoanéis e nanotetrápodes, podem ser caracterizadas por meio de uma ampla variedade de métodos, tais como deposição química de vapor, evaporação térmica, eletrodeposição, entre outros. (106)

Figura 3.7 – Representação da estrutura wurtzita do ZnO.



Fonte: [https://lh3.googleusercontent.com/proxy/u7lBpxilkd8Kad82tvDI26FJw4-FMMDM6SfqdhJif76jbBUhVCaffyicgPhvxg7lGoyGHcMfmD0WV5YuuCAo1TjI0poTSfKEiRarU0LGuZbBRvj4HzlRS1pG9\\_2Lm0amdGk](https://lh3.googleusercontent.com/proxy/u7lBpxilkd8Kad82tvDI26FJw4-FMMDM6SfqdhJif76jbBUhVCaffyicgPhvxg7lGoyGHcMfmD0WV5YuuCAo1TjI0poTSfKEiRarU0LGuZbBRvj4HzlRS1pG9_2Lm0amdGk). Acessado em 12 de Janeiro de 2023.

A configuração do ZnO pode ser simplificada como uma sucessão de planos intercalados formados por íons  $O^{2-}$  e  $Zn^{2+}$ , coordenados tetraedricamente, dispostos alternadamente ao longo do eixo  $c$ . A coordenação tetraédrica no ZnO contribui para uma estrutura simetricamente não central. Outro aspecto significativo do ZnO são as suas superfícies polares. A ausência de um centro de simetria na estrutura wurtzita, juntamente com um notável acoplamento eletromecânico, proporciona ao ZnO propriedades piezoelétricas e piroelétricas robustas, justificando seu uso em atuadores mecânicos e sensores piezoelétricos. Além disso, o ZnO demonstra transparência à luz visível e pode adquirir alta condutividade por meio do processo de dopagem. (107)

O sistema composto por vidro de fosfato de zinco  $ZnO - P_2O_5$  é notável devido às alterações excepcionais observadas na relação entre sua estrutura e propriedades físicas, como densidade de massa, índice de refração e limite de absorção ultravioleta. Essas mudanças se tornam evidentes na composição específica de metafosfato dada pela razão:  $ZnO/ P_2O_5 = 1$ . (108)

Os vidros de fosfato consistem em tetraedros  $PO_4$  que se organizam em redes, compartilhando cantos. Nesse arranjo, três cantos são compartilhados, resultando em uma ligação dupla entre um átomo de fósforo e um dos quatro átomos de oxigênio

vizinhos. No contexto dos vidros de óxidos, o íon  $Zn^{2+}$  é reconhecido por ocupar os interstícios da rede dos vidros. (109)

O íon modificador  $Zn^{2+}$ , por ser um cátion divalente de tamanho relativamente reduzido, apresenta uma capacidade para coordenação tetraédrica com átomos de oxigênio. A peculiaridade nas propriedades dos vidros é atribuída à transição de um número médio de coordenação de 6 para 4, especialmente na região da composição do metafosfato. O cátion Zn desempenha um papel característico como modificador na despolimerização da rede tetraédrica  $PO_4$ . No tetraedro  $ZnO_4$ , o cátion Zn pode atuar como formador de rede, contribuindo para a formação de ligações entre os tetraedros  $ZnO_4$  e  $PO_4$ . Foi argumentado que essas alterações sinalizam alterações no ambiente de coordenação do Zn, sendo observada uma diminuição do número de coordenação do Zn de 6 para 4 com o aumento do teor de ZnO para 50% em mol. Porém, estudos de difração mais recentes indicam uma preferência pela coordenação tetraédrica do Zn em vidros com teores de ZnO na faixa de 45 a 65% em molar, incluindo também vidros com concentrações de ZnO superiores a 50% em molar. (110)

Os íons de oxigênio associados ao ZnO, quando incorporados nos vidros de fosfato, substituem os oxigênios em ponte (P–O–P) por oxigênios não ligados (P–O–Zn) nos tetraedros de fosfato. Em estudos abordando as estruturas dos vidros binários de fosfato de zinco por meio de técnicas como espectroscopia infravermelha, Raman, difração de raios X e cromatografia líquida de alta pressão, observou-se que, com o aumento do teor de ZnO (e consequente aumento da relação O/P), o ânion fosfato médio apresenta um comprimento mais curto. Nas composições com razões O/P mais elevadas, especialmente próximas à estequiometria do pirofosfato (O/P = 3,5), os vidros exibem uma gama mais ampla de tetraedros de fósforo.

A distribuição expandida de ânions fosfato resultante dessas reações de desproporção pode contribuir para a maior variedade na formação de vidro, uma característica típica do sistema binário de fosfato de zinco. No entanto, uma desvantagem notável dos vidros binários de fosfato de zinco é sua durabilidade química relativamente baixa. Isso, pois, as ligações entre os poliedros de Zinco e os ânions de Fósforo são facilmente hidrolisadas, consequentemente há uma rápida degradação na superfície do vidro.(110)

Contrastando, essa estrutura binária do vidro oferece uma notável característica ao material, que é a preservação de uma baixa temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) ou ponto de amolecimento. A manutenção de um ponto de amolecimento baixo é crucial para misturas fundidas com polímeros, sendo um requisito essencial para diversas

aplicações tecnológicas. A baixa temperatura de fusão desses vidros os torna opções atrativas para a fabricação de lentes moldadas em contextos ópticos.(109)

A introdução de óxido de zinco diminui a cristalização e amplia a região de formação de vidro nos vidros polifosfato, especialmente devido à sua propensão intrínseca à cristalização. Nos vidros de fosfato de cálcio e sódio, a presença de ZnO facilita a formação de vidro. Há uma notável fortificação da estrutura vítrea à medida que a proporção cátion:fosfato aumenta, acompanhada por um acréscimo na densidade. Porém esse aumento é devido ao aumento da massa atômica média, resultando em vidros ligeiramente menos compactos quando se tem o aumento na proporção de cátion:fosfato.(111)

Outro ponto relevante a ser destacado é que a solubilidade dos vidros fosfato com zinco diminui com o aumento da proporção cátion:fosfato. Em proporções mais baixas, a elevada solubilidade está primariamente associada ao grau de abertura da estrutura do vidro, o que facilita a entrada rápida de água. Vale ressaltar que a abertura estrutural é parcialmente atribuída ao zinco, que apresenta um baixo número de coordenação. Como consequência tem-se uma baixa densidade de ligações cruzadas. Contradizendo, destaca-se que em proporções mais elevadas de cátion:fosfato, que apresenta um volume livre menor, a solubilidade é reduzida devido à compactação da estrutura com maior reticulação e menores concentrações de ligações P – O – P.

Os vidros metafosfato, caracterizados por estruturas mais abertas que contêm elevadas concentrações de cadeias ou anéis mais longos, exibem uma solubilidade elevada e uma liberação aumentada de íons. Em contraste, os demais vidros fosfato, com teores mais baixos de fosfato e estruturas mais compactas, demonstram apenas uma solubilidade limitada em água deionizada e solução tampão. Estes últimos conseguem manter os níveis de pH dentro da faixa fisiológica durante a imersão, o que é uma consideração significativa para aplicações biomédicas.

Em biomateriais, o zinco tem a capacidade de aumentar a atividade dos osteoblastos, mostrando potencial para ser empregado no tratamento de doenças associadas à deficiência de zinco, como artrite reumatoide e doença de Crohn. Além disso, o zinco apresenta propriedades antibacterianas.(111)

Vidros que incorporam óxido de zinco encontram diversas aplicações, especialmente no domínio óptico, como fontes de luz LED e substratos para guias de onda ópticos. Além disso, os vidros dopados com zinco também podem desempenhar um papel significativo na formação e mineralização óssea(112). Esses materiais foram investigados para desenvolver diversas aplicações, como selagens de baixa

temperatura e hospedeiros de íons luminescentes. Recentemente, comprovou-se que as propriedades ópticas dos vidros de fosfato de zinco podem ser alteradas por meio de um laser de femtossegundo, ampliando suas possibilidades de aplicação em dispositivos ópticos, além do uso como fontes de luz LED.(113,114)

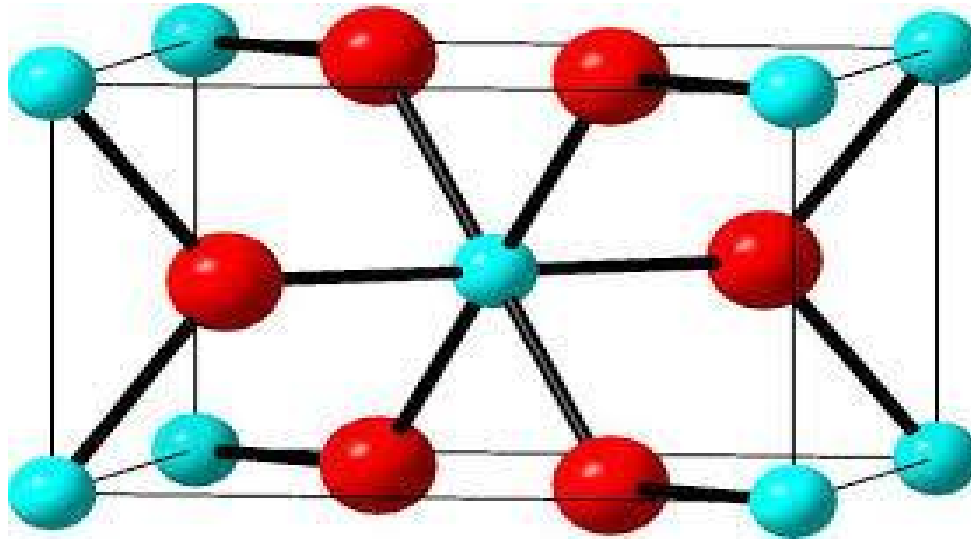
### 3.5 DIÓXIDO DE TITANIO ( $\text{TiO}_2$ )

O dióxido de titânio desempenha um papel significativo em substratos utilizados em processos catalíticos e eletroquímicos, além de ser empregado na pigmentação de tintas e polímeros. As características ópticas e eletrônicas do  $\text{TiO}_2$  são aproveitadas em dispositivos sensores de gás e também são aplicadas em revestimentos antirreflexo para células solares.(115) Além de sua utilização como pigmento, o dióxido de titânio tem sido extensivamente empregado em protetores solares, tintas, pomadas, pasta de dente, entre outros produtos. Esse material, devido à sua notável versatilidade, mostra-se promissor em diversas aplicações, abrangendo desde a área fotovoltaica até a fotocatalise.(116)

A aplicação do óxido de titânio como fotocatalisador apresenta grande promessa, desempenhando um papel crucial na resolução de desafios ambientais e graves problemas de poluição. O  $\text{TiO}_2$  também surge como uma perspectiva promissora para mitigar a crise energética, através da eficaz utilização da energia solar por meio de dispositivos fotovoltaicos e da divisão da água. Além disso, o  $\text{TiO}_2$  pode ser sintetizado em diversas formas de nanomateriais, como nanopartículas, nanobastões, nanofios e nanotubos.(116)

O dióxido de titânio apresenta diversas formas polimórficas, sendo a estrutura rutilica a mais comum. A estrutura rutilica, de natureza tetragonal, inclui duas moléculas de  $\text{TiO}_2$  por célula primitiva. A representação da célula unitária primitiva pode ser observada na figura abaixo 3.8, onde as esferas grandes (vermelhas) e pequenas (azuis) simbolizam os átomos de oxigênio e titânio, respectivamente. Cada átomo de titânio encontra-se envolto por um octaedro ligeiramente distorcido composto por átomos de oxigênio.(115)

Figura 3.8 – Representação da estrutura rutílica do  $\text{TiO}_2$ , as esferas em vermelho representam o átomo de Oxigênio, enquanto as esferas azuis os átomos de Titânio.



Fonte: <https://www.toppr.com/ask/question/in-rutile-displaystyle-tio2-structure-if-the-number-of-an-effective-number-of-molecules-in-each/> - Acessado em 29 de Janeiro de 2024

O titânio, um metal de transição, encontra-se amplamente distribuído na crosta terrestre. Apesar de possuir uma resistência comparável à de alguns aços, sua densidade é apenas a metade da densidade do aço. O titânio é extensivamente empregado em diversos setores, abrangendo áreas como aeroespacial, geração de energia, automotiva, química, petroquímica, artigos esportivos, indústrias odontológicas e médicas. Sua aplicação diversificada é atribuída às suas propriedades desejáveis, destacando-se a alta resistência relativa, baixa densidade e maior resistência à corrosão. No âmbito dos materiais metálicos, o titânio e suas ligas são considerados os mais adequados para aplicações médicas, atendendo melhor aos requisitos de propriedade quando comparados a outros materiais concorrentes, como aços inoxidáveis e ligas de Cr – Co. Em aplicações biomédicas, as propriedades de interesse incluem biocompatibilidade, comportamento à corrosão, comportamento mecânico e processabilidade.(117)

Embora o titânio apresente resistência à corrosão e aceitação tecidual superiores em comparação com os aços inoxidáveis e ligas à base de Cr – Co, suas propriedades mecânicas e comportamento tribológico podem limitar seu uso como biomaterial em determinados casos. Esse fato é especialmente verdadeiro quando se requer alta resistência mecânica, como na substituição de tecidos duros ou em situações de uso intensivo sujeitas a desgaste.(117)

Numerosos estudos foram conduzidos para examinar o impacto da adição de titânio ao vidro fosfato, revelando que a inclusão de dióxido de titânio pode contribuir para a estabilidade do vidro, reduzindo a taxa de degradação e a liberação de íons. Como resultado, isso poderia ser potencialmente aplicado tanto para propriedades antibacterianas quanto para ações de remineralização (118). Foi constatado que uma percentagem ótima de dióxido de titânio é aproximadamente 5% molar. A adição de dióxido de titânio além dessa quantidade não apresenta um efeito claro e significativo na degradação do vidro. A explicação para isso reside no fato de que o titânio pode propender a formar ligações covalentes P – O – Ti resistentes, em vez de P – O – P, que são mais suscetíveis à hidratação. No entanto, devido à alta valência do titânio, há um número limitado dessas ligações que podem se formar. (119)

O titânio, quando utilizado como dopante, geralmente apresenta duas valências nos vidros, consistindo em íons  $Ti^{3+}$  trivalentes puros e íons  $Ti^{4+}$  incolores a amarelo pálido. A incorporação de íons  $Ti^{3+}$  na matriz de fosfato de bismuto de chumbo confere a esses vidros utilidade em dispositivos operados opticamente, pois as camadas d vazias ou não preenchidas dos íons Ti têm uma contribuição mais pronunciada para as propriedades ópticas, além de exibir elevada durabilidade química e resistência à corrosão. Entretanto, a literatura atual conta com um número significativo de estudos recentes sobre vidros de fosfato que contêm íons de titânio, sendo a maioria focada em investigações estruturais através de estudos espectroscópicos de infravermelho.(120,121)

Quando os vidros de fosfato incluem zinco em sua composição, o interesse em aplicações em optoeletrônica, guias de ondas ópticas, lasers de estado sólido, entre outros, torna-se mais evidente devido à presença desse elemento. O óxido de zinco (ZnO) atua como modificador/formador de rede, proporcionando boa durabilidade química, altíssima transparência na região UV e uma baixa temperatura de transição vítrea. A adição de óxido de sódio a vidros fosfato melhora as propriedades químicas e de luminescência, enquanto a presença de  $TiO_2$  influencia a viscosidade, aprimora a transparência na região NIR e fortalece as cadeias de fosfato, aumentando a coesão da estrutura do vidro. Assim, a incorporação de ZnO e  $TiO_2$  contribui para melhorar a durabilidade química e a resistência mecânica dos vidros fosfato (122). Em vidros fosfato dopados com  $TiO_2$ , os íons de titânio podem integrar as redes vítreas, mesmo tendo um número de coordenação superior a 4. A adição de  $TiO_2$  é conhecida por aprimorar o processamento da massa fundida e controlar a solubilidade do vidro. Pesquisas recentes sobre sistemas de vidros com fosfato de cálcio indicam que a inclusão de  $TiO_2$  resulta em maior densidade e temperatura de transição vítrea, além de

uma reduzida taxa de lixiviação, contribuindo para a capacidade de formação do vidro.(120)(123,124)

### 3.6 ÓXIDO DE SÓDIO ( $\text{Na}_2\text{O}$ )

As composições dos vidros são alteradas através da combinação de cerâmica, resultando em redes moleculares amorfas. Essas redes são formadas pela inclusão de diversos óxidos, como  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZnO}$ , os quais contribuem para as propriedades vitrificadas. Pode-se utilizar mais de um formador de vidro na produção, originando diferentes estruturas tridimensionais, bidimensionais ou poliméricas. Nestas estruturas, os átomos de oxigênio dos óxidos atuam como pontes, formando uma rede contínua. A adição de modificadores, outros óxidos, causa distorções na rede, criando novas ligações iônicas de oxigênio com esses átomos modificadores, conhecidos como oxigênio sem ponte (NBO)(125). A concentração de óxido de sódio em relação a outros óxidos pode influenciar a dissolução ou solubilidade do vidro; por exemplo, em vidros fosfatos dopados com prata, o aumento de  $\text{Na}_2\text{O}$  pode aumentar a liberação de íons de prata dopada, tornando o material mais aplicável ou eficaz.(126)

A inclusão de óxidos de metais de transição nos vidros induz a condutividade eletrônica, uma vez que esses íons influenciam diretamente as propriedades elétricas do material, permitindo a transferência de carga. Em vidros fosfatos contendo íons de metais alcalinos, são evidenciados mecanismos combinados de condutividade eletrônica e iônica, o que os torna promissores como cátodos em baterias de estado sólido. A condutividade iônica está intimamente ligada à concentração de álcalis e à mobilidade dos íons transportadores. Dessa forma, é plausível inferir que a condutividade elétrica observada resulta da combinação desses dois tipos de condutividade e tende a aumentar conforme a concentração de íons alcalinos aumenta. (127)

Startsev et al. observou que a adição de sulfeto de sódio ao sistema  $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$  resultou em um significativo aumento na condutividade elétrica. Esse aumento foi explicado pelo aumento na dissociação de unidades químicas estruturais polares que envolvem íons S, bem como pela maior mobilidade dos íons de sódio na matriz desprovida de oxigênio (127,128). Os vidros de fosfato de íons de metais de transição (TMI) que incluem íons Na são rotineiramente submetidos a tratamento térmico, visando a produção de nanocompósitos de vitrocerâmica com propriedades de condutividade superiônica de Na. (127)

Mesmo com a introdução de óxidos alcalinos, a estrutura dos vidros de  $P_2O_5$  mantém o fósforo em uma coordenação quádrupla ao longo de toda a faixa de composição, desde o  $P_2O_5$  puro até o ortofosfato completamente saturado com óxido alcalino. Conforme o óxido alcalino é adicionado ao  $P_2O_5$ , os grupos estruturais de fosfato transitam de  $Q^3$  para  $Q^2$ , depois para  $Q^1$  e, finalmente, para  $Q^0$ , à medida que a razão molar de óxido alcalino para  $P_2O_5$  aumenta de 0 para 1, 2 e, por fim, 3. A primeira adição de óxidos alcalinos ou alcalino-terrosos, como  $Na_2O$  ou  $CaO$ , aos vidros de  $P_2O_5$  resulta na transformação da rede tridimensional em cadeias lineares de fosfato.(99)

Os vidros de fosfato que incluem sódio em sua composição são considerados eletrólitos sólidos promissores para aplicações eletro-ópticas. Eles são amplamente reconhecidos por serem geralmente caracterizados por sua fraca estabilidade química. Por conseguinte, o parâmetro de durabilidade química em eletrólitos sólidos é visto como um fator determinante crucial. É viável explorar o impacto de suas propriedades químicas, mecânicas e físicas por meio de sua solubilidade, e os óxidos metálicos presentes na matriz vítrea facilitam esse processo.(129)

Uma característica adicional a ser enfatizada é que os vidros de óxido que contêm íons de metais alcalinos têm despertado interesse devido às suas propriedades ópticas e transparência óptica. Especificamente, os vidros fosfatados, quando combinados com óxidos alcalinos monovalentes, como o cátion  $Na$ , demonstram uma melhoria em sua estabilidade térmica. Os cátions modificadores de rede, tais como  $K^+$ ,  $Na^+$  e  $Ca^{2+}$ , quando incorporados em vidros silicatos, estão sendo estimados cada vez mais no mercado devido ao baixo custo de produção e alta eficiência, o que também resulta em uma redução no tempo de lançamento desses produtos.(130,131)

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo, são apresentadas as montagens e os procedimentos experimentais empregados para a caracterização dos vidros fosfatados, nos quais houve variação do teor de óxido de alumínio em sua composição, e dos vidros fosfatados dopados com titânio. Será detalhada a aplicação de cada técnica na caracterização dos materiais, juntamente com a preparação das amostras e a descrição do processo de medição.

### 4.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras foram separadas em dois grupos com base em sua composição, sendo preparadas no LPM - Laboratório de Produção de Materiais, do Grupo de Engenharia e Espectroscopia de Materiais (GE2M), pertencente ao Departamento de Física da UFJF, utilizando a técnica de têmpera por fusão. As composições dos materiais podem ser expressas em % mol ou % em peso, sendo que, neste trabalho, optou-se por utilizar as composições de vidro preparadas em % mol. A seguir, nas Tabelas 4.1 e 4.2, são apresentados os valores das proporções utilizadas na síntese dos materiais.

**Conjunto I:**  $55\text{P}_2\text{O}_5+(40-x)\text{Na}_2\text{O}+5\text{ZnO}+x\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $x = 1, 3, 5, 7$  e  $10$  mol%) (PNZxA)

Tabela 4.1 – Composição dos vidros PNZxA

Notação do Vidro	Composição (mol%)
PNZ0A	$55\text{P}_2\text{O}_5+40\text{Na}_2\text{O}+5\text{ZnO}+0\text{Al}_2\text{O}_3$
PNZ1A	$55\text{P}_2\text{O}_5+39\text{Na}_2\text{O}+5\text{ZnO}+1\text{Al}_2\text{O}_3$
PNZ3A	$55\text{P}_2\text{O}_5+37\text{Na}_2\text{O}+5\text{ZnO}+3\text{Al}_2\text{O}_3$
PNZ5A	$55\text{P}_2\text{O}_5+35\text{Na}_2\text{O}+5\text{ZnO}+5\text{Al}_2\text{O}_3$
PNZ7A	$55\text{P}_2\text{O}_5+33\text{Na}_2\text{O}+5\text{ZnO}+7\text{Al}_2\text{O}_3$
PNZ10A	$55\text{P}_2\text{O}_5+30\text{Na}_2\text{O}+5\text{ZnO}+10\text{Al}_2\text{O}_3$

**Conjunto II:**  $55\text{P}_2\text{O}_5+(30-x)\text{Na}_2\text{O}+5\text{ZnO}+10\text{Al}_2\text{O}_3+x\text{TiO}_2$  ( $x = 0, 0.1, 0.5, 1$  e  $2$  mol%) (PNZA<sub>x</sub>T)

Tabela 4.2 – Composição dos vidros PNZA<sub>x</sub>T

Notação do Vidro	Composição (mol%)
PNZA0T	$55\text{P}_2\text{O}_5+30\text{Na}_2\text{O}+5\text{ZnO}+10\text{Al}_2\text{O}_3+0\text{TiO}_2$
PNZA0.1T	$55\text{P}_2\text{O}_5+29.9\text{Na}_2\text{O}+5\text{ZnO}+10\text{Al}_2\text{O}_3+0.1\text{TiO}_2$
PNZA0.5T	$55\text{P}_2\text{O}_5+29.5\text{Na}_2\text{O}+5\text{ZnO}+10\text{Al}_2\text{O}_3+0.5\text{TiO}_2$
PNZA1T	$55\text{P}_2\text{O}_5+29\text{Na}_2\text{O}+5\text{ZnO}+10\text{Al}_2\text{O}_3+1\text{TiO}_2$
PNZA2T	$55\text{P}_2\text{O}_5+28\text{Na}_2\text{O}+5\text{ZnO}+10\text{Al}_2\text{O}_3+2\text{TiO}_2$

Os reagentes utilizados para a preparação dos vidros dos conjuntos I e II são:  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$  (Sigma-Aldrich, 98,5%),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Sigma-Aldrich, 99,5%),  $\text{ZnO}$  (Sigma-Aldrich, 99,0%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Sigma-Aldrich, 98,0%),  $\text{TiO}_2$  (Neon, 98%). Foram pesados os reagentes em pó, totalizando 10 g para cada amostra. Após serem pesados, os pós foram triturados em um almofariz de porcelana para homogeneizar os constituintes químicos. Em seguida, o material homogeneizado foi transferido para um cadinho de porcelana e levado para a mufla EDG Equipamentos. As temperaturas de fusão e os tempos de fusão para cada amostra são apresentados nas tabelas 4.3 e 4.4 abaixo. Durante a fusão dos materiais, em todas as sínteses, os cadinhos foram retirados da mufla e agitados para garantir uma homogeneidade satisfatória da amostra final. O material fundido foi despejado em moldes de latão pré-aquecidos e submetidos a um tratamento térmico em uma mufla da Zezimaq, seguindo as temperaturas e os tempos de recozimento conforme mostrado nas tabelas 4.3 e 4.4 abaixo. Os óxidos escolhidos ajudam no processo de aplicação dos vidros. A amostra PNZ10A foi escolhida para ser a matriz dos vidros dopados com Ti por apresentar uma melhor estabilidade química e resistência higroscópica. A retirada de óxido de sódio para acrescentar óxido de alumínio nas amostras frisa uma melhor estabilidade nos materiais, sem interferir em sua estrutura vítrea. O objetivo do tempo e da temperatura de recozimento dos materiais é liberar as tensões internas dos vidros causadas pelo processo de têmpera, uma vez que a temperatura de recozimento foi alterada para cada amostra. Foram realizados testes com outras temperaturas que resultaram negativamente na amostra, deixando os vidros opacos e quebradiços.

Tabela 4.3 – Valores de temperatura de fusão e recozimento e tempo de fusão e recozimento para os vidros PNZxA

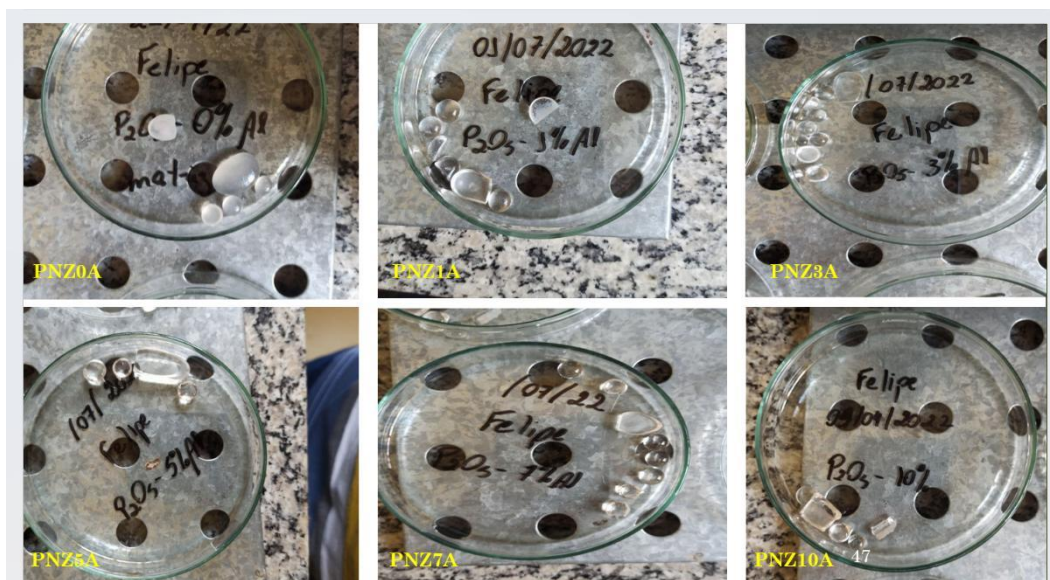
<b>Notação</b>	<b>Temperatura de Fusão (°C)</b>	<b>Tempo de Fusão (min)</b>	<b>Temperatura de Recozimento (°C)</b>	<b>Tempo de Recozimento (min)</b>
<b>PNZ0A</b>	(950±1)	(20,0±0,1)	(340±1)	(180,0±0,1)
<b>PNZ1A</b>	(950±1)	(20,0±0,1)	(340±1)	(180,0±0,1)
<b>PNZ3A</b>	(950±1)	(20,0±0,1)	(370±1)	(180,0±0,1)
<b>PNZ5A</b>	(950±1)	(20,0±0,1)	(390±1)	(180,0±0,1)
<b>PNZ7A</b>	(1000±1)	(20,0±0,1)	(390±1)	(180,0±0,1)
<b>PNZ10A</b>	(1100±1)	(20,0±0,1)	(435±1)	(180,0±0,1)

Tabela 4.4 – Valores de temperatura de fusão e recozimento e tempo de fusão e recozimento para os vidros PNZAxT

Notação	Temperatura de Fusão (°C)	Tempo de Fusão (min)	Temperatura de Recozimento (°C)	Tempo de Recozimento (min)
PNZA0T	(1200±1)	(20,0±0,1)	(435±1)	(180,0±0,1)
PNZA0.1T	(1200±1)	(20,0±0,1)	(435±1)	(180,0±0,1)
PNZA0.5T	(1200±1)	(20,0±0,1)	(435±1)	(180,0±0,1)
PNZA1T	(1200±1)	(20,0±0,1)	(435±1)	(180,0±0,1)
PNZA2T	(1200±1)	(20,0±0,1)	(435±1)	(180,0±0,1)

Na Figura abaixo, são apresentadas as imagens correspondentes ao conjunto amostral dos vidros PNZxA sintetizados conforme a descrição fornecida anteriormente, bem como os valores das temperaturas e tempos de fusão e recozimento, os quais são exibidos na Tabela 4.1.

Figura 4.1 – Conjunto amostral dos vidros PNZxA sintetizados (tempos e temperaturas de fusão e recozimento detalhados na Tabela 4.1).



## 4.2 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

### 4.2.1 DENSIDADE

Para obter as informações de densidade ( $d$ ) das amostras, recorreu-se ao princípio de Arquimedes. Segundo a teoria de Arquimedes, todo corpo submerso em um líquido (seja completamente ou parcialmente submerso) experimenta uma força de empuxo do líquido na direção vertical. Essa força atua de baixo para cima e é igual à força necessária para deslocar o líquido pelo volume do material. A equação que descreve essa força é:

$$E = m_l g \quad (1)$$

Na equação fornecida  $E$  representa a força de empuxo,  $m_l$  denota a massa do líquido deslocado (neste trabalho, utilizou-se água destilada) e  $g$  é a aceleração da gravidade. É importante ressaltar que a massa do líquido é calculada multiplicando-se a densidade do líquido pelo volume submerso:

$$m_l = \rho_l V \quad (2)$$

Assim, a força de empuxo pode ser expressa como:

$$E = \rho_l V g \quad (3)$$

O volume do corpo que está submerso no líquido pode ser escrito como a razão entre densidade deste corpo com a massa do mesmo ( $V = \frac{m_c}{\rho_c}$ ). Substituindo na equação do empuxo teremos:

$$E = \rho_l \frac{m_c}{\rho_c} g \quad (4)$$

E finalmente, pela igualdade  $E = m_l g$ , obteremos:

$$\rho_c = \frac{m_c}{m_l} \rho_l \quad (5)$$

A partir da equação mencionada anteriormente, podemos determinar a densidade das amostras. No experimento, utilizamos uma balança, um recipiente (no caso, um béquer) contendo líquido de densidade conhecida (água destilada) e uma cestinha, fixada a um suporte, submersa no líquido. Algumas considerações importantes devem ser feitas, como garantir que a cestinha não toque o fundo do béquer, que o sistema esteja estável e sem movimento tanto do líquido quanto da cestinha ou da própria amostra.

A balança utilizada foi uma balança analítica da Shimadzu, modelo AY220, localizada no anexo do Laboratório de Engenharia e Espectroscopia de Materiais

(GE2M). A análise das amostras foi realizada medindo-se o valor das massas das amostras secas, inicialmente sem o líquido, com medidas realizadas em triplicata. Posteriormente, as massas das amostras foram medidas novamente, porém, imersas na água destilada. Os valores obtidos foram então inseridos na fórmula mencionada anteriormente, permitindo assim a determinação do valor da densidade de cada amostra.

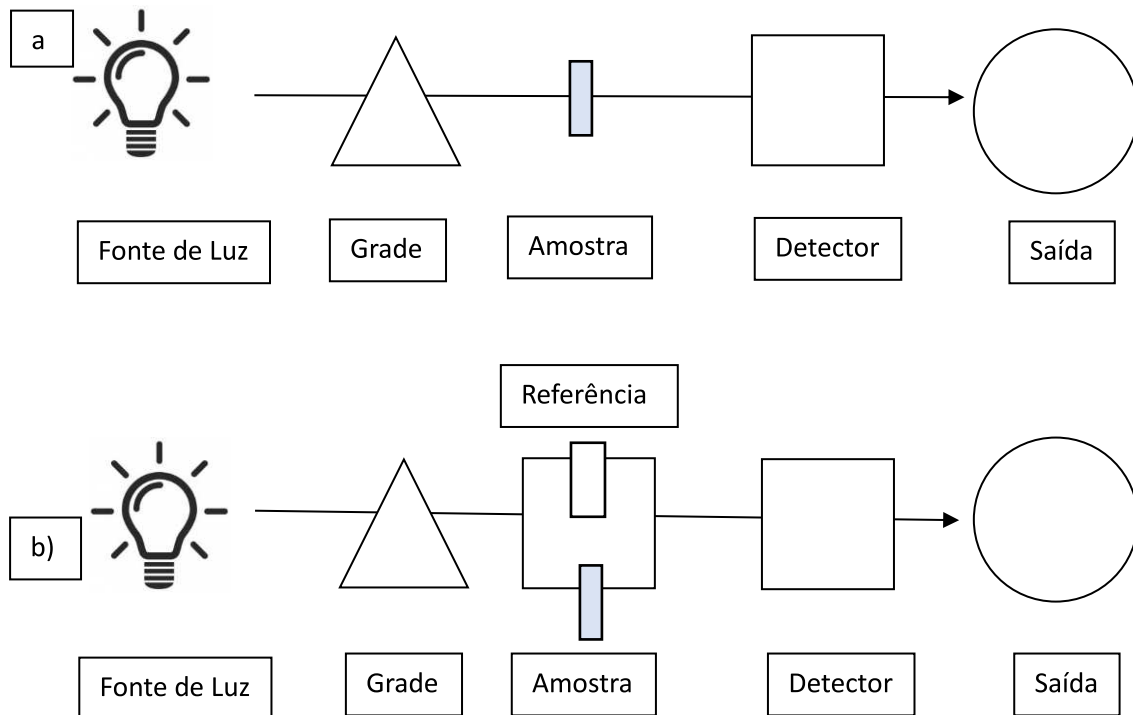
#### 4.2.2 UV-VIS

A análise espectral no ultravioleta-visível (UV-Vis) tem a capacidade de oferecer dados sobre a absorção e a passagem da radiação em meios ópticos. A absorção de um material é caracterizada como a porção da energia absorvida em relação a uma unidade de comprimento, enquanto a transmissão da luz é identificada como a fração da radiação que não foi absorvida. A avaliação da absorção óptica é conduzida no Laboratório de Espectroscopia de Materiais (LEM). Dentro do laboratório, existem três espectrômetros com variações de alcance de absorção. O espectrômetro é um aparelho capaz de mensurar a intensidade da luz em relação ao comprimento de onda, podendo ser categorizado como feixe único ou feixe duplo.

Nos espectrômetros de feixe único, toda a luz atravessa a amostra, então é necessário removê-la para determinar a intensidade da luz incidente na amostra. Já nos espectrômetros de feixe duplo, a luz é dividida em dois feixes, sendo um passando pela amostra e o outro utilizado como referência. Comparativamente ao espectrômetro de feixe único, este último realiza a leitura da referência e da amostra simultaneamente. Apesar de ser mais econômico, o espectrômetro de feixe único possui instrumentos ópticos mais simples e compactos.

O espectrômetro é capaz de realizar medidas de transmissão, comparando a luz de referência com a luz que atravessa a amostra, e medidas de refletância, que contrastam a quantidade de luz refletida pela amostra com a quantidade de luz de referência.(132)

Figura 4.2 – Representação esquemática de (a) Espectrofotômetro de feixe único e (b) Espectrofotômetro de feixe duplo.



Fonte: Modificado de  
<https://everythingaboutbiotech.tumblr.com/post/689942150929137664/spectrophotometer-single-beam-spectrophotometer> - Acessado em 11 de Março de 2024.

Os elementos de um espectrômetro são tipicamente definidos como: a fenda de entrada, o colimador, o elemento dispersivo (que pode ser uma grade ou um prisma), a ótica de focalização e o detector. Em sistemas monocromadores, adiciona-se uma fenda de saída, em que tanto a fenda de entrada quanto a de saída permanecem em posições fixas, permitindo a variação da largura.(133)

O funcionamento básico do espectrômetro é descrito da seguinte forma: a luz proveniente da fonte de entrada passa através de um orifício de entrada e, em seguida, pelo colimador, que tem o objetivo de gerar raios de luz paralelos. A grade de difração, que é o componente central do espectrômetro, consiste em várias fendas dispostas em paralelo e com distâncias uniformes entre elas. Esta grade altera a direção do feixe de luz dependendo do seu comprimento de onda. Por fim, a lente de focalização é responsável por focar os feixes de luz no detector. É importante observar que o detector possui uma posição diferente para cada comprimento de onda, permitindo a medição da intensidade em relação à posição no detector.

Além disso, é essencial destacar que alguns espectrômetros necessitam de calibração antes da análise da amostra. Esse procedimento, conhecido como "fazer o branco" ou "zerar", é realizado utilizando uma substância de referência, ou seja, uma amostra com valores de transmitância ou refletância conhecidos. Os valores obtidos pelas amostras são então comparados com os dados da amostra de referência.(134)

A compreensão dos fenômenos físicos relacionados a essa caracterização é facilitada pelo uso da lei de Lambert-Beer. Neste contexto, a quantidade de luz absorvida é influenciada pela concentração ( $c$ ) da solução da amostra utilizada no experimento e é diretamente proporcional ao comprimento do trajeto da luz ( $l$ ), que é igual à largura da cubeta. O coeficiente de extinção molar ( $\epsilon$ ), também conhecido como absorvidade molar ou absorvidade molar, desempenha um papel crucial nesse processo, sendo definido como a capacidade de um mol de uma substância específica em absorver luz a um determinado comprimento de onda.(135)(136)

$$A \propto cl \rightarrow A = \epsilon cl$$

A absorvância ( $A$ ) é definida como o logaritmo negativo da razão entre a intensidade incidente ( $I_o$ ) e a intensidade transmitida ( $I$ ). Isso pode ser expresso pela seguinte fórmula:

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_o}\right) \quad (6)$$

No Laboratório de Espectroscopia de Materiais (LEM), conduzimos caracterizações na faixa do ultravioleta e visível utilizando o equipamento UV-2550, fabricado pela Shimadzu. Este equipamento é equipado com um espectrômetro interno que possui um diodo de silício como detector. Utiliza-se duas lâmpadas como fonte de radiação: uma de deutério, abrangendo a faixa de radiação entre 190 nm e 350 nm, e outra de halogênio, cobrindo a faixa de 350 nm a 1100 nm. A resolução espectral do equipamento é de 0,1 nm (137).

#### 4.2.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR)

A técnica de Espectroscopia de Infravermelho próximo (Near Infrared Spectroscopy - NIR) caracteriza o comportamento vibracional de uma amostra, onde a energia de um fóton é associada ao intervalo de comprimento de onda entre 750 e 2.500 nm (ou números de onda entre 13.300 e 4.000  $\text{cm}^{-1}$ ). Essa energia induz a transição de moléculas para estados vibracionais excitados mais baixos, sem, contudo, afetar a excitação dos elétrons para níveis energéticos superiores. As vantagens dessa

abordagem incluem a rapidez na obtenção dos resultados, a não destrutividade, a não invasividade e a alta capacidade de penetração do feixe de análise.(138)

Neste estudo, foi empregado um tipo específico de espectrofotômetro de Infravermelho, baseado na técnica de transformada de Fourier. Este tipo de equipamento é particularmente vantajoso devido à sua precisão no comprimento de onda, alta relação sinal-ruído e rapidez de varredura. Uma característica marcante desses espectrofotômetros é a ausência de fendas de entrada e saída, o que permite uma maior captação de radiação pelo detector sem limitações de intensidade. Além disso, esses instrumentos oferecem uma precisão superior a 0,05nm e uma resolução potencialmente menor que 1nm na faixa do infravermelho próximo.(139)

As análises empregando a espectroscopia de infravermelho próximo foram conduzidas utilizando o MPA FT-NIR (Espectrômetro de Transformada de Fourier de Infravermelho Próximo), localizado no Laboratório de Espectroscopia de Materiais. Este espectrômetro, fabricado pela Bruker, está equipado com uma esfera integradora e dois detectores: um de Sulfeto de Chumbo (PbS) cobrindo a faixa de 780nm a 2780nm, e outro de Arseneto de Índio Gálio (InGaAs) abrangendo de 650nm a 1725nm. A resolução deste equipamento é de  $2\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.2.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO MÉDIO (MIR)

A espectroscopia de infravermelho médio (Medium Infrared - MIR), similar à NIR, é uma técnica que se baseia na análise vibracional das moléculas. Nessa técnica, as moléculas interagem com a radiação eletromagnética na faixa do infravermelho médio ( $400 - 4000\text{ cm}^{-1}$ ), resultando em absorção de energia. Essa absorção induz vibrações e rotações moleculares específicas, permitindo a identificação de grupos funcionais químicos. Portanto, o espectro gerado pelo equipamento reflete as vibrações ou rotações das moléculas em questão.(140)

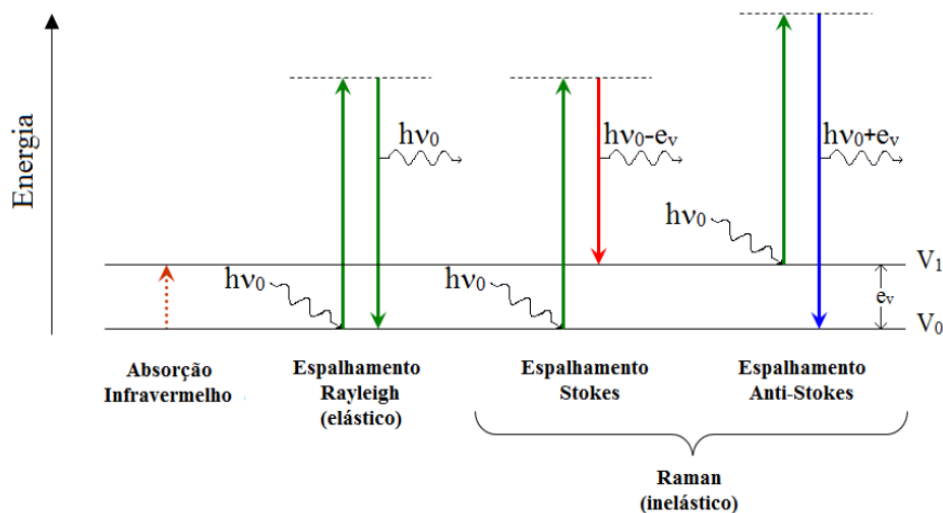
Tanto o MIR quanto o NIR, localizados no LEM, empregam o interferômetro de Michelson. Uma vantagem notável dessas técnicas é sua capacidade de analisar amostras que dispersam e absorvem radiação com grande eficácia, resultando em uma intensidade de sinal elevada. Na análise de amostras na faixa do infravermelho médio, o espectrofotômetro utilizado é o VERTEX-70 FT-MIR, também fabricado pela Bruker. Esse equipamento opera na faixa de  $8000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ , com uma resolução de  $0,1\text{ cm}^{-1}$ .(141,142)

#### 4.2.5 RAMAN

A relação entre a radiação e a matéria pode resultar em dois tipos de espalhamento: o elástico e o inelástico. No espalhamento elástico, também conhecido como espalhamento Rayleigh, a frequência da radiação espalhada permanece a mesma que a radiação incidente. Em contraste, no espalhamento inelástico, chamado de espalhamento Raman, a frequência da radiação espalhada pode divergir da radiação incidente, podendo ser tanto maior quanto menor. O fenômeno do espalhamento inelástico Raman, descoberto por Chandrasekhara Venkata Raman em 1928, foi reconhecido com o Prêmio Nobel de Física em 1931.(143,144)

A ilustração apresentada abaixo 4.3 exemplifica o diagrama de níveis de energia dos processos de espalhamento Rayleigh e Raman. Quando uma amostra é exposta a um feixe de energia monocromático, uma molécula inicialmente em seu estado vibracional fundamental ( $\nu = 0$ ) pode absorver um fóton e então reemitir energia. Quando a radiação dispersada possui a mesma frequência da fonte, é caracterizada como espalhamento Rayleigh. Se a radiação emitida pela amostra possui energia menor que a absorvida, ocorre o chamado espalhamento Stokes; e, por outro lado, se a radiação emitida pela amostra possui energia maior que a absorvida, identificamos como espalhamento Anti-Stokes. Neste último cenário, a molécula se encontra em um estado de energia diferente de  $\nu = 0$ .(144).

Figura 4.3 – Representação esquemática do diagrama de níveis de energia dos processos de espalhamento Rayleigh e Raman. Fonte: Modificado de (145)



A diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada reflete a energia associada às vibrações dos átomos na estrutura do material. Essas vibrações são quantizadas, e o quantum de energia é conhecido como fônon. As frequências das

vibrações observadas na espectroscopia Raman correspondem aos modos normais de vibração molecular, fornecendo uma perspectiva sobre a geometria molecular e a ligação entre os átomos.(144)

Os espectros Raman foram adquiridos à temperatura ambiente utilizando o equipamento Witec alpha 300, com um laser de estado sólido de 785 nm como fonte de excitação. Uma objetiva de 50x foi empregada, com um tempo de exposição de 30 segundos e uma única acumulação para cada amostra.

#### 4.2.6 DIFRAÇÃO DE RAIO X (DRX)

A técnica de difração de raios X é empregada para analisar a estrutura cristalina e a microestrutura de materiais. Com energias que variam entre 100 eV e 100 keV, essa radiação apresenta um comprimento de onda comparável ao tamanho dos átomos e energia suficiente para ionizar moléculas, além de ser altamente penetrante em diferentes materiais.

Quando um feixe de raios X atinge um material, várias interações podem ocorrer devido ao contato da radiação com a matéria, sendo a difração uma das mais relevantes. A difração, que resulta da interferência entre ondas, acontece quando a radiação é espalhada por uma disposição regular de centros de difração com espaçamentos similares ao comprimento de onda ( $\lambda$ ) da radiação incidente.

Um feixe de raios X incidindo sobre um arranjo tridimensional ordenado faz com que os elétrons desse arranjo comecem a vibrar na mesma frequência da radiação incidente. Esses elétrons absorvem parte da energia dos raios X e reemitem-na, espalhando essa energia como um feixe de raios X difratados, mantendo a frequência ( $\nu$ ) e o mesmo comprimento de onda ( $\lambda$ ). Se o arranjo de átomos que absorvem e reemitem a radiação for periódico, ou seja, formar um cristal, ocorrerá o fenômeno da difração. Nesse caso, parte da energia do feixe incidente será redirecionada para uma direção específica, denominada feixe difratado. Os raios X podem interagir elasticamente com o material, ou seja, sem perda de energia da radiação. (146,147)

W. L. Bragg propôs um modelo para descrever o comportamento das ondas de raios X ao interagirem com a estrutura cristalina de moléculas. Para que ocorra a difração de raios X, em um conjunto de dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, a condição depende da diferença de caminho percorrido pelos raios X e do comprimento de onda da radiação incidente. A equação de Bragg é expressa como:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (7)$$

Onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente,  $n$  é a ordem de difração,  $d$  é a distância entre os planos inter cristalinos hkl (índices de Miller) e  $\theta$  é o ângulo de incidência dos raios X, medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos.(148)

#### 4.2.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é um método que permite a visualização de estruturas microscópicas com elevado nível de detalhe e grande profundidade de campo. Ele utiliza feixes de elétrons para produzir imagens de alta resolução da amostra. A interação entre o feixe de elétrons e a amostra resulta em uma imagem tridimensional das superfícies, proporcionando uma resolução espacial extremamente precisa, na faixa dos nanômetros, o que possibilita a observação de pequenas estruturas, como superfícies celulares e até microorganismos.

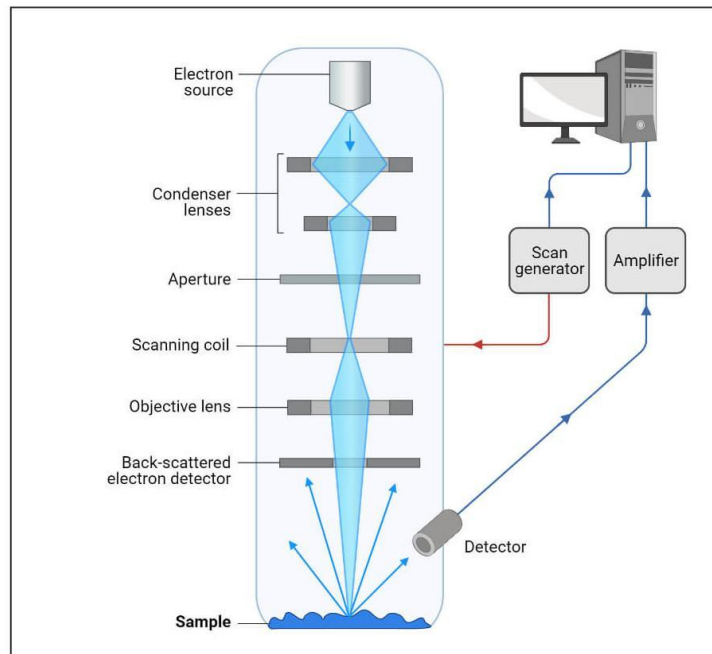
As imagens no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) são geradas quando os elétrons interagem com a superfície da amostra, resultando em diferentes processos, como espalhamento, reflexão, absorção ou emissão de elétrons secundários, sendo estes últimos os principais responsáveis pela formação das imagens. Além disso, o MEV pode realizar análises topográficas e químicas das amostras. A técnica de microanálise por dispersão de energia de raios X pode ser associada ao MEV para identificar os elementos químicos presentes.(149)

No entanto, como outras técnicas de caracterização, o MEV apresenta algumas limitações. Algumas amostras precisam ser revestidas com uma fina camada metálica para melhorar a condutividade elétrica e evitar o acúmulo de carga estática. Também, o uso de alto vácuo pode tornar essa técnica inadequada para certos tipos de amostras.

Os componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), como mostrado na Figura 4.4 incluem um filamento, geralmente de tungstênio (W), que emite elétrons ao ser aquecido a temperaturas próximas de 2500°C. Esses elétrons são guiados por lentes polarizadas que direcionam o feixe em direção à amostra, que fica em uma câmara de vácuo junto com detectores de sinal. Quando os elétrons colidem com a amostra, perdem energia, liberando diferentes sinais. Os elétrons secundários, de baixa energia, gerados a partir dessas colisões, são responsáveis por fornecer o contraste da topografia superficial e pela alta resolução das imagens. Já os elétrons retroespalhados

contribuem para o contraste relacionado à composição e à profundidade da amostra.(150,151)

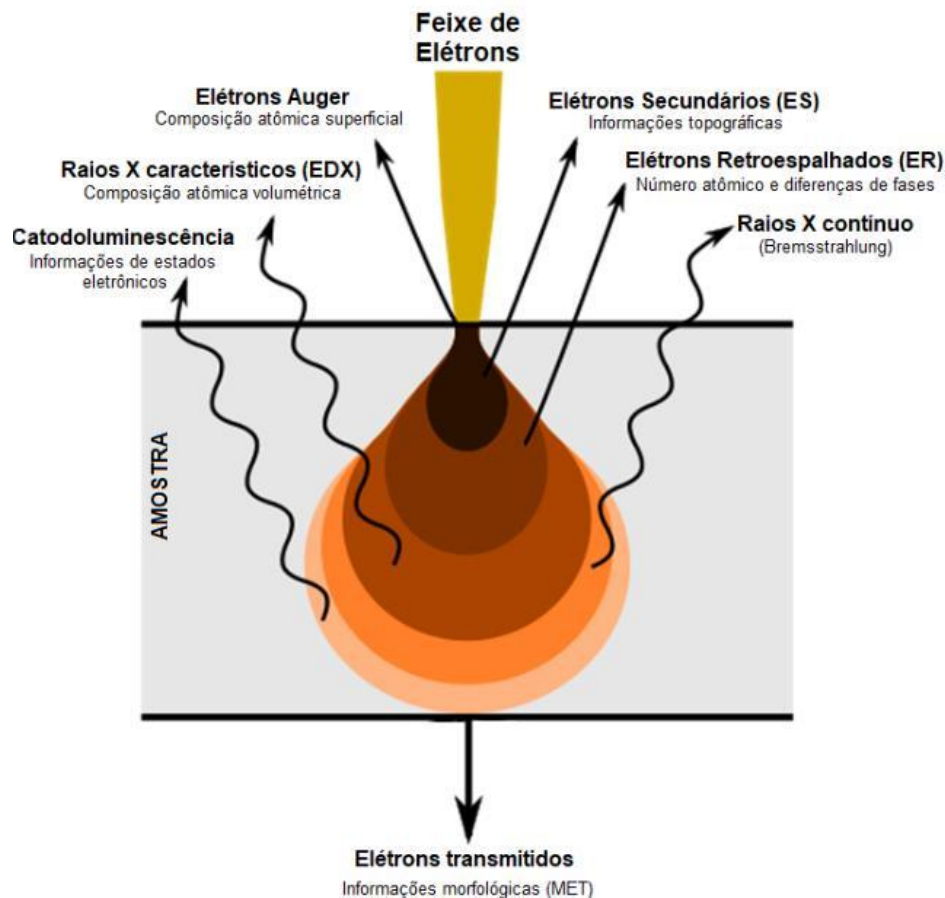
Figura 4.4 – Representação esquemática do funcionamento do Microscópio eletrônico de Varredura.



Fonte: Modificado de <https://microbenotes.com/scanning-electron-microscope-sem/> - Acessado em 11 de Março de 2024.

A emissão de elétrons no MEV é influenciada pela voltagem de aceleração, que determina a energia do feixe de elétrons: quanto maior a voltagem, maior será a energia. Além disso, o número atômico ( $Z$ ) dos elementos presentes na amostra também afeta essa emissão. Elementos com maior número atômico resultam em menor penetração do feixe de elétrons, o que aumenta a emissão de elétrons retroespalhados, intensificando o brilho da região correspondente. A força que atua sobre os elétrons próximos ao núcleo é a força de Coulomb, que é diretamente proporcional à carga nuclear ( $Z$ ). Na figura 4.5 temos a representação dos elétrons quando entram em contato com a amostra.

Figura 4.5 – Imagem representativa de emissão de elétrons no Microscópio eletrônico de Varredura



Fonte: Modificado de <https://docplayer.com.br/153815617-Introducao-a-microscopia-eletronica-de-varredura-mev.html> - Acessado em 11 de Março de 2024.

#### 4.2.8 MICRODUREZA VICKERS

As propriedades mecânicas dos materiais são analisadas por meio de caracterizações mecânicas, que estão intensamente ligadas à composição de fases e à estrutura das amostras. Essas propriedades refletem a resistência do material a danos, deformação ou movimentação de discordâncias sob tensão aplicada, sendo comumente avaliadas pelo teste de microdureza.(152)

O teste de microdureza Vickers emprega um penetrador em formato de pirâmide feito de diamante, que é pressionado contra a superfície do material sob uma carga específica, geralmente variando de 10 gramas-força (gf) a 1 quilograma-força (kgf). A superfície do material deve ser previamente polida para que fique lisa e isenta de defeitos. Durante o teste, o penetrador de diamante é aplicado sobre a superfície do material com uma carga controlada por um tempo preestabelecido, geralmente entre 10 e 15 segundos.

Após a remoção da carga, as diagonais da impressão deixada pelo penetrador são medidas em micrômetros ( $\mu\text{m}$ ) com o auxílio de um microscópio. O teste de microdureza Vickers pode ser aplicado a praticamente qualquer tipo de material, incluindo metais, cerâmicas, plásticos e materiais compostos. Ele permite medir a dureza em áreas extremamente pequenas ou em características específicas da microestrutura. A carga aplicada pode ser ajustada para atender a uma ampla gama de materiais e espessuras, tornando o teste versátil para diversas aplicações.

É importante destacar algumas limitações dessa caracterização, como o fato de a precisão do teste ser influenciada pela qualidade da preparação da superfície da amostra. Em materiais muito duros ou quebradiços, pode ser desafiador obter uma impressão clara e mensurável, o que pode comprometer a confiabilidade dos resultados.

O ensaio de microdureza desempenha um papel crucial na pesquisa e desenvolvimento de novos materiais, permitindo o estudo detalhado de suas propriedades. Na indústria, ele é amplamente utilizado para assegurar que os materiais atendam às especificações de dureza exigidas, além de auxiliar na identificação de causas de falhas em componentes, por meio da análise de microestruturas específicas.

A microdureza Vickers é uma ferramenta fundamental em diversas áreas da ciência e engenharia de materiais, oferecendo uma medição precisa e detalhada da dureza em microescala. Sua determinação pode ser realizada pela seguinte equação:

$$HV = A \left( \frac{P}{d^2} \right) \quad (8)$$

Onde, A é uma constante igual a 1,8545, P é a carga aplicada (g) e d é o comprimento diagonal médio (mm). Para obter os valores de  $\text{kg/mm}^2$  para MPa multiplicando-se por um valor constante de 9,8. Essa equação relaciona a carga aplicada com a área da impressão deixada pelo penetrador, fornecendo uma medida quantitativa da dureza do material em análise.

A característica mecânica é essencial ao projetar materiais vitrocerâmicos para uso em tecido ósseo, pois os ossos estão constantemente expostos a tensões mecânicas variadas devido aos diversos movimentos do corpo. Propriedades mecânicas robustas, com valores elevados de microdureza, são fundamentais para a aplicação em biomateriais, considerando que, em ossos humanos, a microdureza varia entre 680 e 8000 MPa.(153)

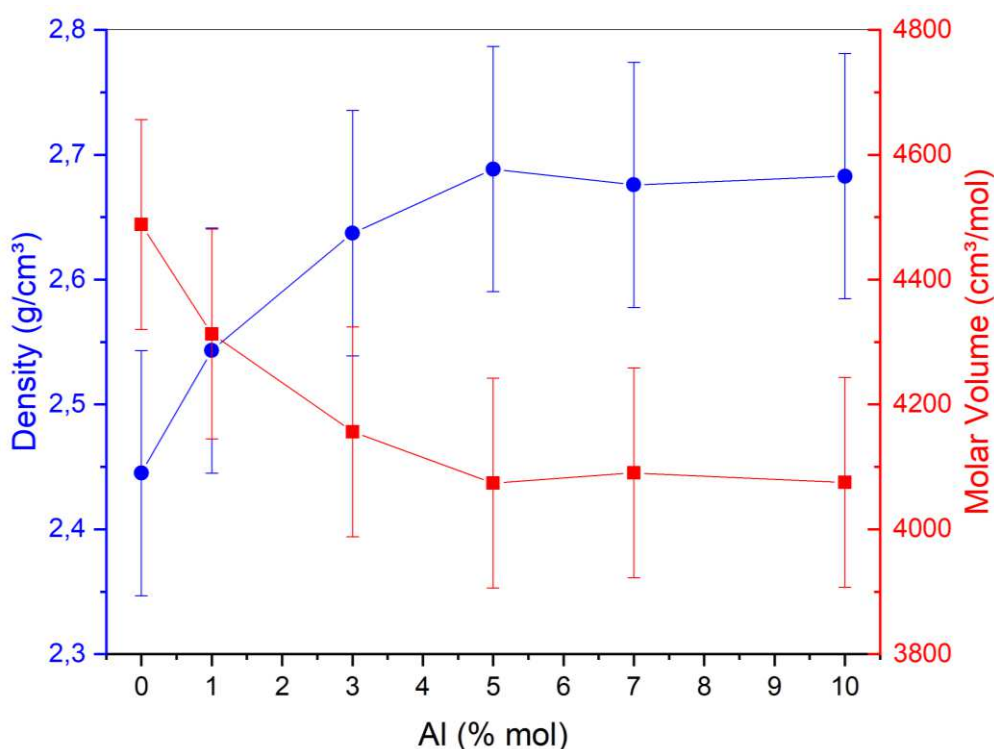
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão expostos os resultados experimentais obtidos para os conjuntos de amostras de vidros fosfatos, tanto com quanto sem dopagem de titânio, utilizando as técnicas abordadas no capítulo anterior.

### 5.1 DENSIDADE

Na figura 5.1 abaixo temos o resultado da densidade dos vidros de fosfato em que variamos a concentração de alumínio em sua composição.

Figura 5.1 – Densidade e Volume molar de Vidros fosfatos em função da concentração de Óxido de Alumínio



Há um aumento na densidade com o acréscimo da concentração de Al. A partir da amostra com 5% de Al, observou-se pouca variação na densidade. A estabilidade após 5% satura a compactidade dos vidros, esse fator está relacionado com o número de coordenação. O volume molar apresenta um comportamento inverso ao da densidade. De acordo com Babu et al., ocorre uma ruptura nas ligações P-O-P, dando lugar a ligações P-O-Al, o que aumenta a compactidade dos vidros. A redução no volume molar está associada à diminuição da fração molar de íons de oxigênio.(154)

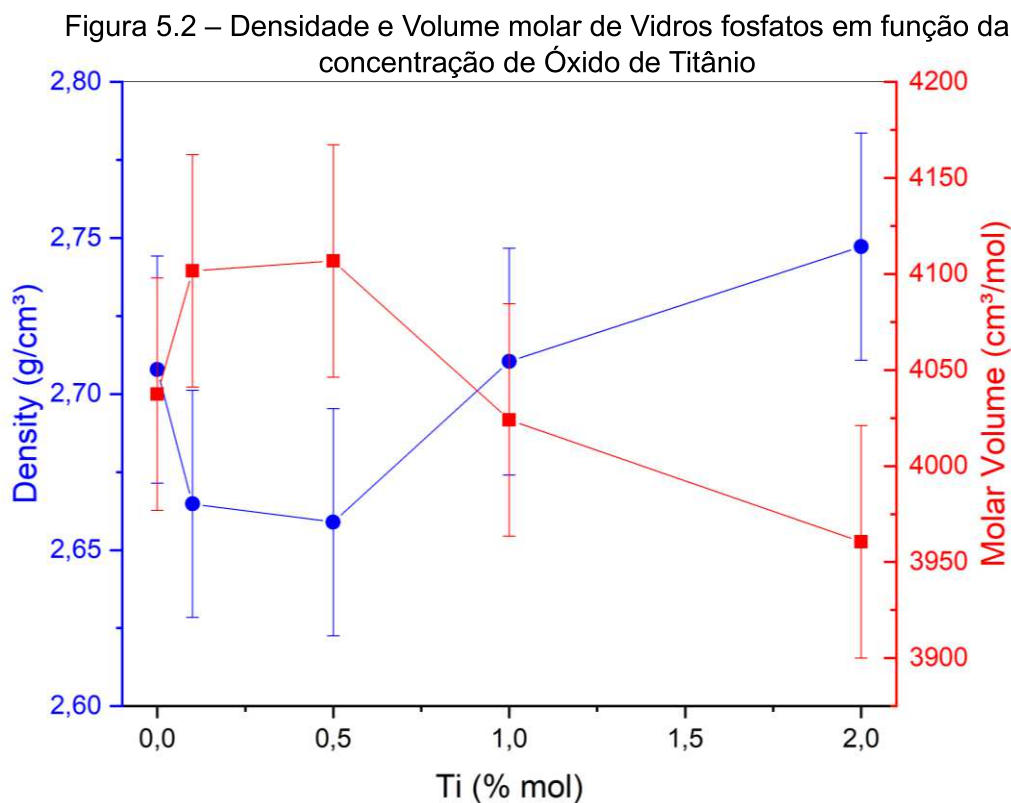
Manupriya e colaboradores atribuem o aumento na densidade à compactação da estrutura. Manupriya também aborda a relação entre o aumento da razão entre

oxigênio e fósforo e a densidade do material (155). José Schneider e Oliwia Jeznach destacam que o aumento na densidade com a concentração de Al se deve à substituição de íons de Al, que possuem raios menores que os íons de P, provocando uma alteração na estrutura dos vidros. Na Tabela 5.1, encontra-se a razão entre oxigênio e fósforo dos materiais. (155–157)

Tabela 5.1 – Nomenclatura da estrutura de fosfato de acordo com a razão entre Oxigênio e Fósforo das amostras com variação de Alumínio.

Amostra	Razão O/P	Q <sup>n</sup>	Nomenclatura
PNZ0A	2,91	Q <sup>3</sup>	Ultrafosfato
PNZ1A	2,93	Q <sup>3</sup>	Ultrafosfato
PNZ3A	2,96	Q <sup>3</sup>	Ultrafosfato
PNZ5A	3,00	Q <sup>2</sup>	Metafosfato
PNZ7A	3,04	Q <sup>2</sup>	Metafosfato
PNZ10A	3,09	Q <sup>1</sup>	Metafosfato

A Figura 5.2 mostra a variação da densidade em função da concentração de titânio nas amostras.



Observa-se que a densidade diminui até a adição de 0,5% de Ti, aumentando a partir desse ponto conforme mais Ti é incorporado na estrutura. Em sentido oposto, o volume molar apresenta comportamento inverso. Babita Tiwari argumenta que essa diminuição inicial está relacionada ao peso molecular do óxido de titânio, uma vez que densidade e volume molar são grandezas inversamente proporcionais (158). O aumento da densidade após 1% de Ti se deve à formação de poliedros de titânio. Na Tabela 5.2, encontram-se os valores da razão entre oxigênio e fósforo para os vidros fosfatados com adição de titânio.

Tabela 5.2 – Nomenclatura da estrutura de fosfato de acordo com a razão entre Oxigênio e Fósforo das amostras com variação de Titânio.

<b>Amostra</b>	<b>Razão O/P</b>	<b>Q<sup>n</sup></b>	<b>Nomenclatura</b>
<b>PNZA0T</b>	3,09	Q <sup>3</sup>	Metafosfato
<b>PNZA0,1T</b>	3,09	Q <sup>3</sup>	Metafosfato
<b>PNZA0,5T</b>	3,10	Q <sup>3</sup>	Metafosfato
<b>PNZA1T</b>	3,10	Q <sup>2</sup>	Metafosfato
<b>PNZA2T</b>	3,11	Q <sup>2</sup>	Metafosfato

## 5.2 UV-VIS

Nas figuras 5.3 e 5.4, são apresentados os resultados das caracterizações de UV-VIS e da energia de band gap das amostras de fosfato com diferentes concentrações de alumínio, respectivamente. Já nas imagens 5.5 e 5.6, são mostrados os resultados das caracterizações de UV-VIS e da energia de band gap para as amostras de fosfato com variação na concentração de titânio, respectivamente.

Em ambos os conjuntos de amostras, não foi identificado nenhum pico de absorção na região do visível. O que se observa é uma ampla janela de transparência para as amostras, a partir de 350 nm.

No conjunto de vidros fosfatos com variação de alumínio, nota-se um aumento na energia de band gap com o aumento da concentração de óxido de alumínio, até a amostra com 3% mol. Contudo, a partir de uma concentração de 5% de óxido de alumínio, o band gap diminui, sendo o valor mais baixo registrado para a amostra com 7%. Esse resultado indica que a adição de alumínio altera a rede do vidro, promovendo

a criação de NBOs (Non-Bridging Oxygens) na estrutura e, conseqüentemente, a redução do band gap.

É importante destacar que a energia do gap óptico é determinada a partir das bordas de absorção na região UV. Considerando uma dependência parabólica do coeficiente de absorção  $n$ , Davis e Mott propuseram uma expressão para calcular o band gap do material, relacionando o coeficiente de absorção óptica ( $\alpha$ ) com a energia do fóton ( $h\nu$ ) (159). A determinação do gap é feita por meio da extrapolação linear até o eixo das abcissas.(160)

$$\alpha(\nu) = \frac{B}{h\nu} (h\nu - E_{opt})^n \quad (9)$$

Figura 5.3 – UV-VIS dos vidros fosfatados com variação de Alumínio na sua composição.

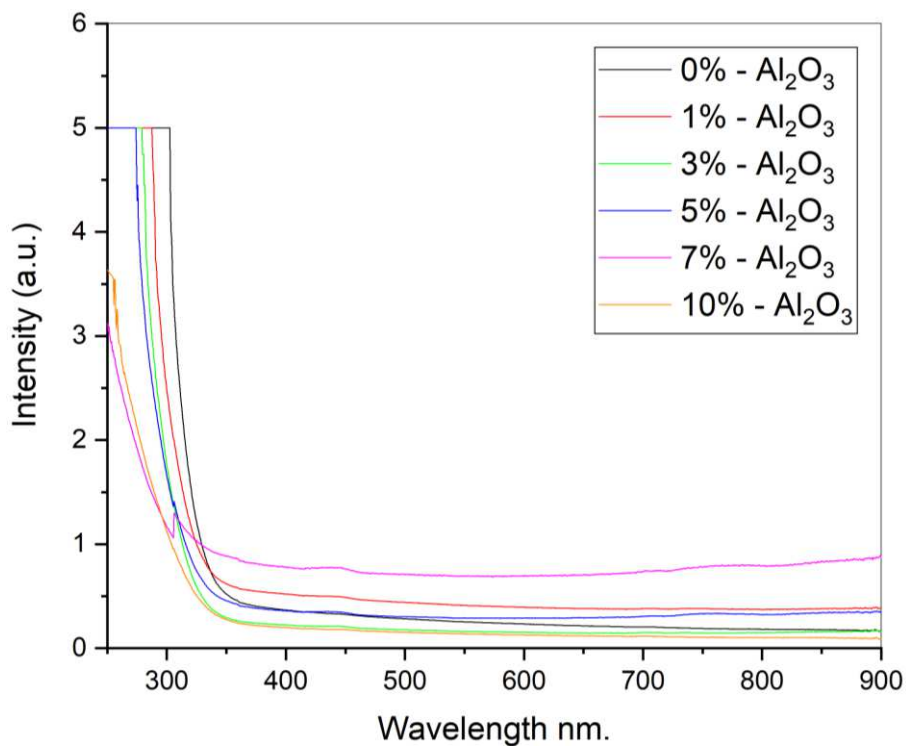


Figura 5.4 – Band Gap dos vidros fosfatados com variação de Alumínio na composição.

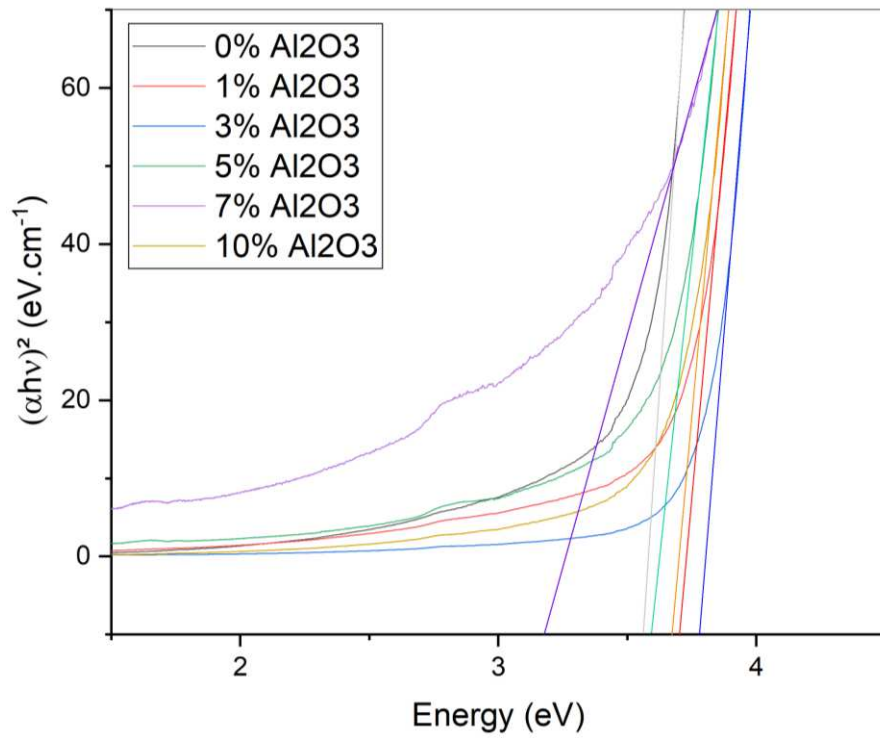


Figura 5.5 – UV-VIS dos vidros fosfatados com variação de Titânio na sua composição.

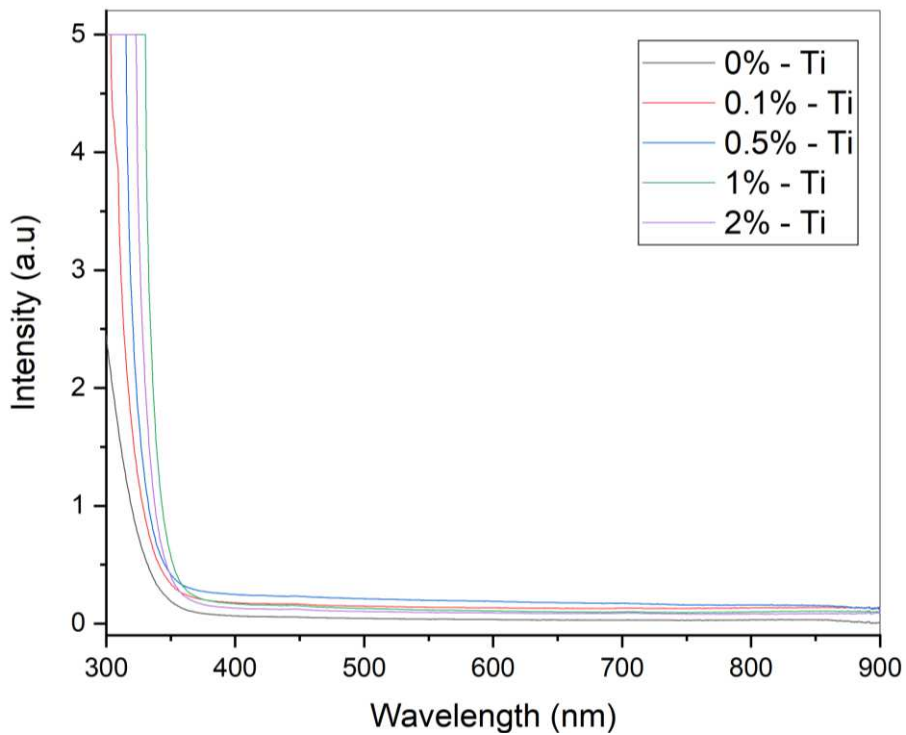
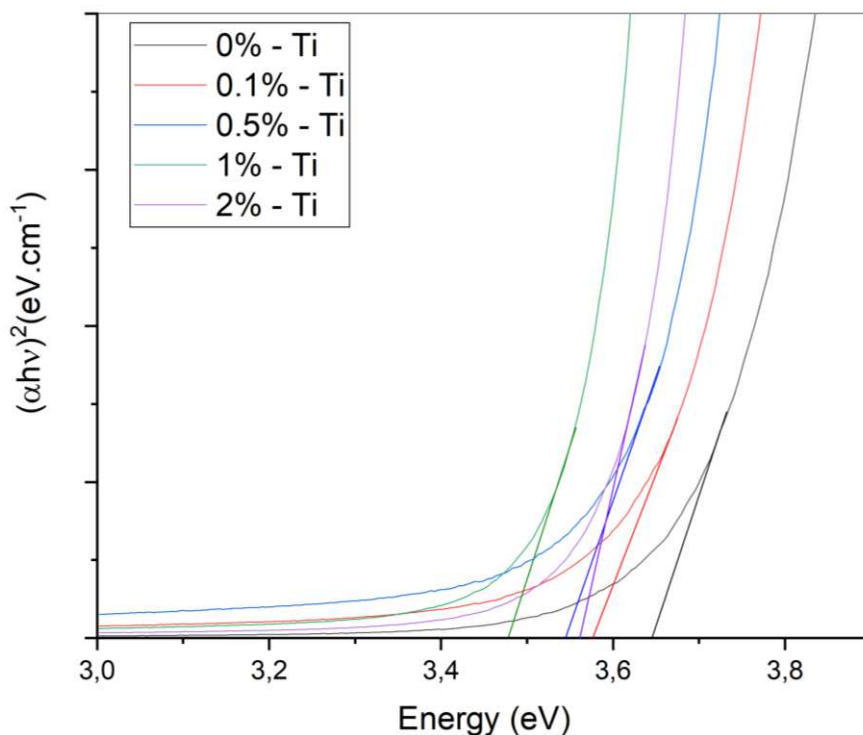


Figura 5.6 – Band Gap dos vidros fosfatados com variação de Titânio na composição.



A redução do band gap nos materiais está associada ao aumento de defeitos, resultante do maior grau de localização dos elétrons (161). Nas amostras contendo titânio (Ti) até 1%, observa-se uma redução no band gap. Segundo S.F. Ismail, Manpreet Kaur e colaboradores, o aumento na localização dos elétrons contribui para o crescimento dos centros doadores (162,163). Além disso, outro fator que leva à diminuição do band gap é a alteração estrutural dos vidros, onde os oxigênios pontes (BOs) são convertidos em oxigênios não ligantes (NBOs). Como o  $\text{TiO}_2$  atua como um modificador de rede, ele promove a despolimerização da estrutura, alterando-a. Os modificadores de rede entram como defeitos dentro do GAP, criando estados localizados, fazendo com que modifique o valor do GAP.

### 5.3 FTIR

Os resultados de FTIR são mostrados nas Figuras 5.7 e 5.8, correspondendo às amostras de vidro de fosfato com variação de óxido de alumínio e vidro de fosfato com variação de óxido de titânio, respectivamente.

Nas amostras de vidros fosfatados com diferentes concentrações de alumínio, foram identificados picos em  $518\text{ cm}^{-1}$ , associados à flexão de ligações P-O-P;  $740\text{ cm}^{-1}$ , representando um estiramento simétrico P-O-P;  $872\text{ cm}^{-1}$ , referente a uma vibração

assimétrica P-O-P; e  $1013\text{ cm}^{-1}$ , correspondente a uma vibração assimétrica do grupo  $(\text{PO}_4^{3-})$ .(164–167)

Figura 5.7 – FTIR dos vidros fosfatados com variação de Alumínio na composição.

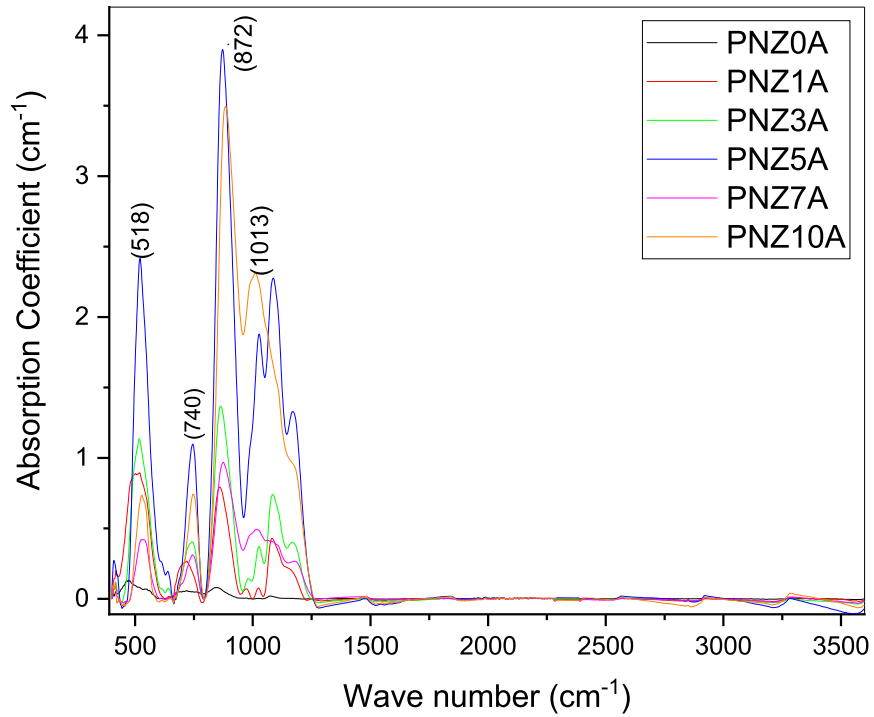
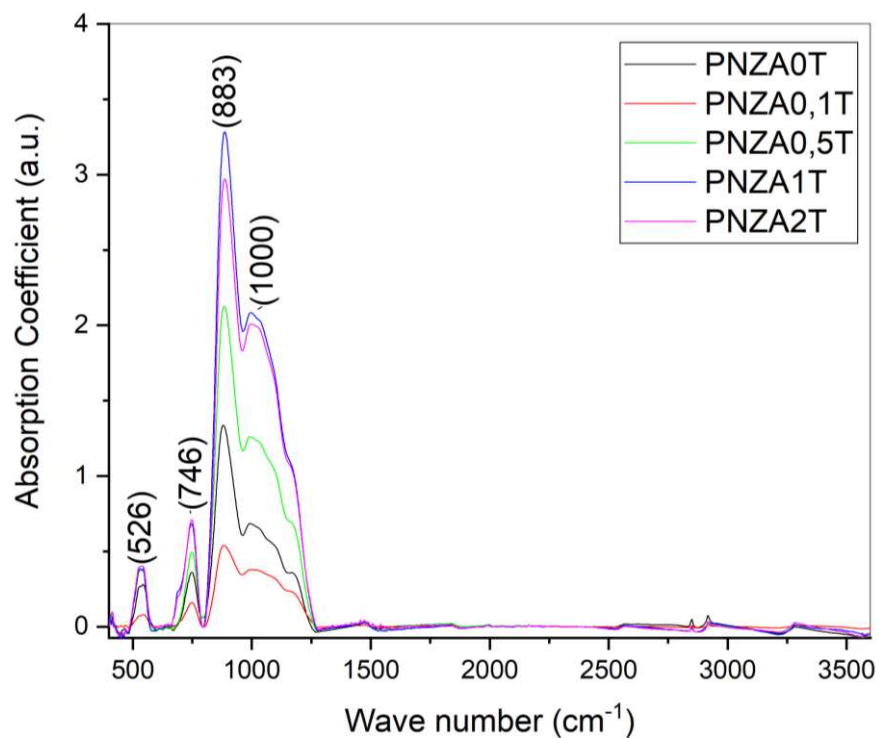


Figura 5.8 – FTIR dos vidros fosfatados com variação de Titânio na composição.

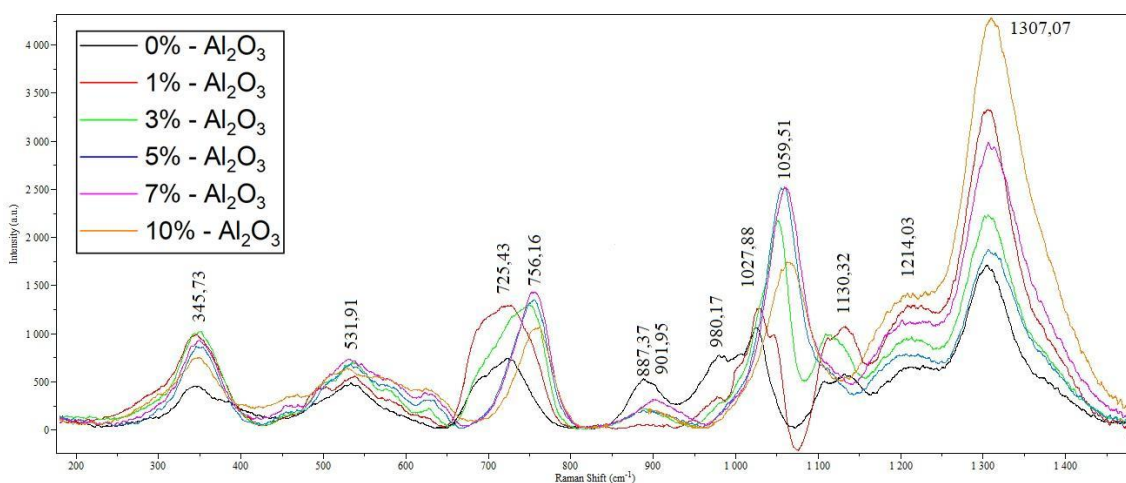


Nos vidros de fosfato dopados com titânio, foram observados picos em  $526\text{ cm}^{-1}$ , associados à flexão das ligações P-O-P;  $746\text{ cm}^{-1}$ , representando o estiramento simétrico P-O-P;  $883\text{ cm}^{-1}$ , relacionado à vibração assimétrica P-O-P; e, por fim,  $1000\text{ cm}^{-1}$ , referente à vibração assimétrica do grupo  $(\text{PO}_4^{3-})$ . Em ambos os conjuntos de amostras, nota-se que as ligações com o fosfato são as mais mostradas, sendo importante destacar que o pentóxido de fósforo é o componente em maior concentração na composição desses vidros.(164–167)

#### 5.4 RAMAN

A Figura 5.9 apresenta os espectros Raman das amostras de vidros fosfatados com diferentes concentrações de alumínio, enquanto a Figura 5.10 exibe os espectros Raman das amostras de vidros fosfatados dopados com Ti. Nota-se que ambos os conjuntos de espectros são praticamente indistinguíveis, sugerindo que não houve alterações estruturais significativas na matriz dos vidros. As diferenças observadas nas formas das linhas podem ser atribuídas principalmente às tensões presentes no material vítreo.

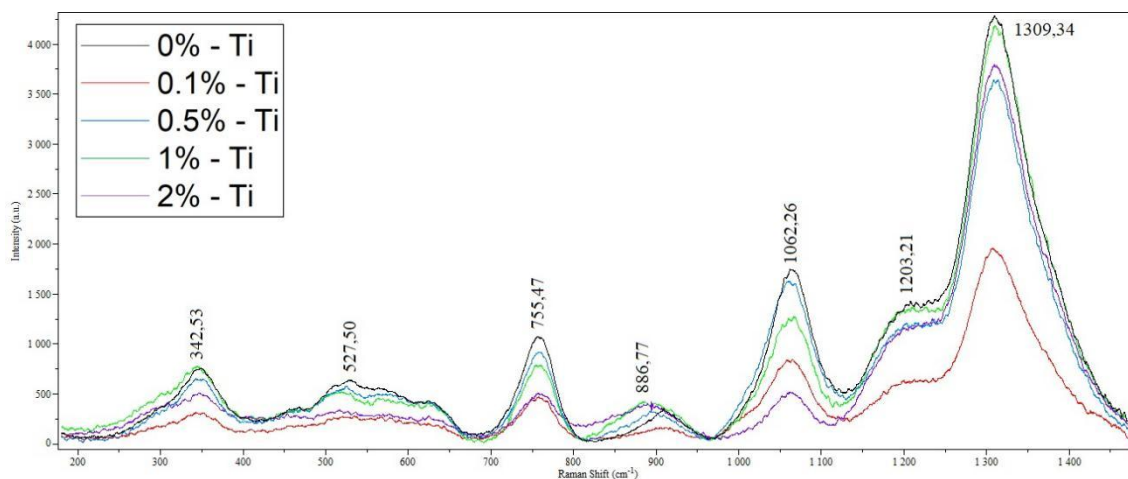
Figura 5.9 – Espectro Raman dos vidros fosfatados com variação de Alumínio.



As bandas de  $345,73\text{ cm}^{-1}$  correspondem a vibração de flexão de estrutura de fosfato.  $531,91\text{ cm}^{-1}$ , vibração de flexão de estrutura de  $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ .  $725,43/756,16\text{ cm}^{-1}$  são vibrações de alongamento simétrico de ligações P-O-P.  $1027,88\text{ cm}^{-1}$ , vibrações simétricas em estruturas  $\text{Q}^1$ . Já a banda  $1059,51\text{ cm}^{-1}$  é de alongamento simétrico de NBO em unidades  $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ ,  $1130,32\text{ cm}^{-1}$  alongamento simétrico de NBO em estruturas

tetraédricas.  $1214,03\text{ cm}^{-1}$  e  $1307,07\text{ cm}^{-1}$  são de estiramento simétrico de NBO ( $\text{PO}_2$ ) e alongamento do Oxigenio terminal  $\text{P}=\text{O}$ , respectivamente. (168–170)

Figura 5.10 – Espectro Raman dos vidros fosfatados com variação de Titânio.



De maneira semelhante aos espectros dos vidros fosfatados com variação na concentração de alumínio, as amostras contendo titânio também apresentam as mesmas bandas correspondentes às vibrações e alongamentos característicos. Isso reforça a similaridade estrutural entre as matrizes, independentemente do elemento incorporado. O Ti modifica a estrutura dos vidros deixando-a mais rígida, então as estruturas com mais alta energia sobressai (que são responsáveis por altas frequências). Essa desorganização reflete na forma de linha modificando a vibração. A compacidade aumenta e não privilegia modos com baixas frequências, assim sistemas desordenados apresentam densidade de estado fazendo com que perca a simetria.

## 5.5 PREPARAÇÃO DE SBF

A norma ISO 23317:2014, intitulada "*Implants for surgery — In vitro evaluation for apatite-forming ability of implant materials*", descreve os procedimentos para sintetizar o Simulador de Fluido Corporal (SBF, *Body Fluid Simulator*). Este fluido acelular e isento de proteínas possui concentrações iônicas similares às do plasma sanguíneo humano, sendo amplamente utilizado para avaliar a capacidade de formação de apatita em materiais implantáveis. A apatita formada por imersão no SBF, rica em cálcio (Ca) e fósforo (P), é caracterizada por sua baixa cristalinidade e pela presença de impurezas, como  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{HCO}_3^-$ .

O procedimento foi realizado em parceria com a Professora Ana Carolina do departamento de Biologia da UFJF com o grupo GE2M. Para realização do experimento contamos com a ajuda da professora Dra. Ana Carolina Morais Apolônio e a aluna

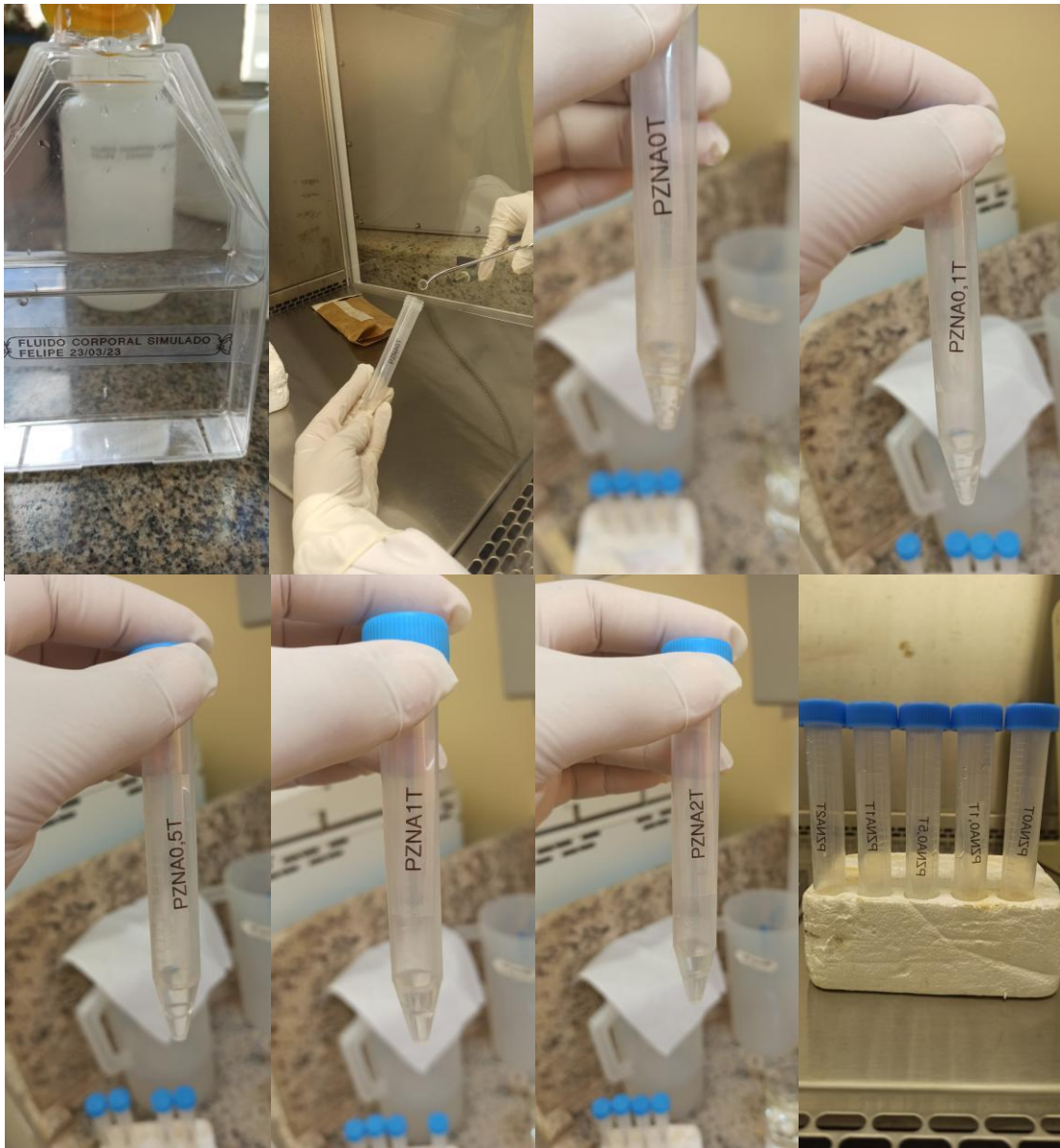
Mariana Simões. A síntese do SBF e os reagentes necessários estão descritos na norma, incluindo orientações experimentais detalhadas(171). Um ponto importante é que as dimensões das amostras devem ser padronizadas com um diâmetro ou lado de 10 mm. Além disso, o volume da solução ( $V_s$ ) deve ser calculado com base na área superficial da amostra ( $S_a$ ), seguindo uma fórmula específica apresentada na ISO, garantindo a precisão e a reprodutibilidade dos testes.

$$V_s = \frac{S_a}{10} \quad (10)$$

Para a avaliação da capacidade de formação de apatita, o volume de solução SBF foi transferido para tubos de ensaio, nos quais foram inseridas amostras de vidro fosfatado contendo titânio. Os tubos de ensaio foram acondicionados em uma estufa e mantidos a uma temperatura constante de 36,5 °C por um período de quatro semanas. Durante todo esse tempo, as amostras permaneceram completamente submersas na solução, conforme ilustrado nas figuras 5.11 abaixo. Esse procedimento assegura condições controladas para a formação de uma camada rica em cálcio e fósforo na superfície das amostras, permitindo uma análise precisa do comportamento bioativo dos materiais.

Após o período de imersão, as amostras foram cuidadosamente retiradas da solução SBF e lavadas com água pura para remover resíduos superficiais. Em seguida, foram transferidas para um dissecador sem aplicação de aquecimento, garantindo a secagem em condições controladas. Esse processo preparatório foi essencial para preservar as características formadas na superfície das amostras, que posteriormente foram submetidas às análises e caracterizações.

Figura 5.11 – SBF e imersão das amostras de vidros fosfato com titânio nos tubos de ensaio contendo a solução.



## 5.6 DRX

O espectro de difração de raios X (DRX) das amostras foi obtido em colaboração com o Prof. Dr. Alexandre Cuin, do Departamento de Química da UFJF. As análises foram realizadas em um difratômetro Bruker AXS D8 da Vinci, equipado com um detector linear *Lynxeye position sensitive* (PSD), utilizando radiação  $\text{CuK}\alpha$  e filtro de Ni. Os parâmetros operacionais incluíram uma voltagem de 40 kV, corrente de 40 mA e uma fenda de 0,6 mm, com passo de  $0,02^\circ$  ( $2\theta$ ) durante as medidas.

O padrão de DRX apresentado na Figura 5.12; 5.13 e 5.14 demonstra a ausência de picos definidos nas amostras de vidros fosfatados, tanto sem quanto com titânio. A ausência de picos distintos evidencia que a estrutura da amostra analisada é predominantemente não cristalina.

Figura 5.12 – DRX de Vidros fosfatados com variação de Alumínio.

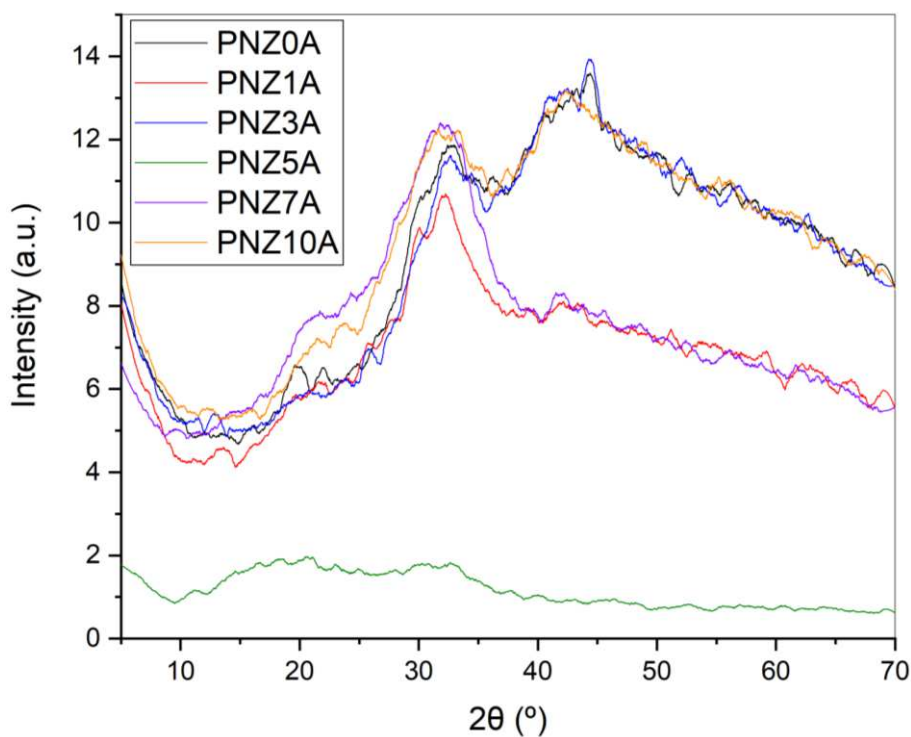


Figura 5.13 – DRX de Vidros fosfatos com variação de Titânio.

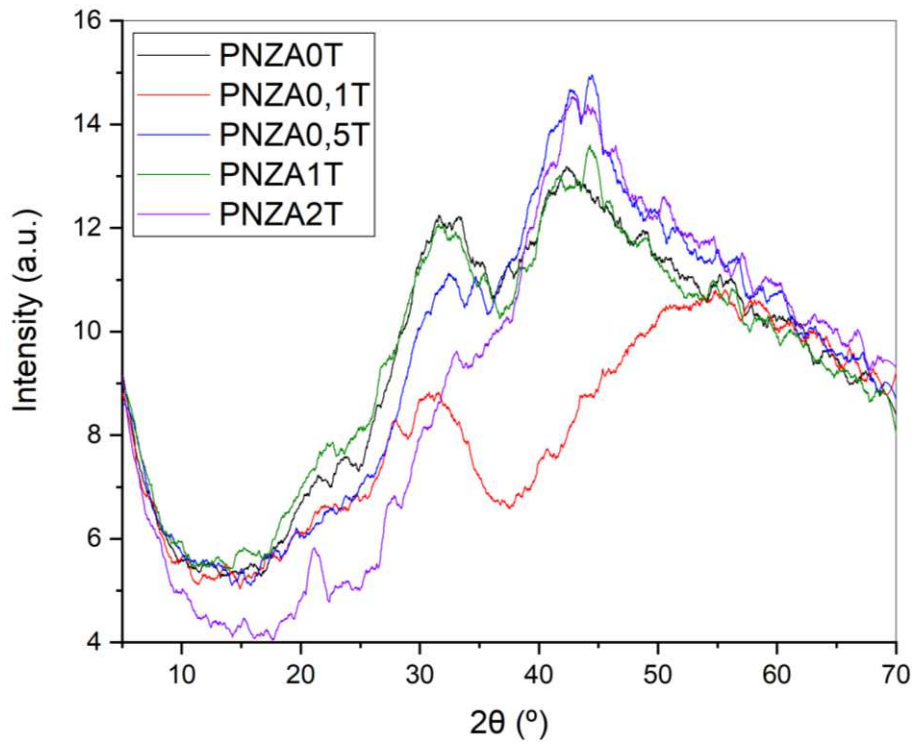
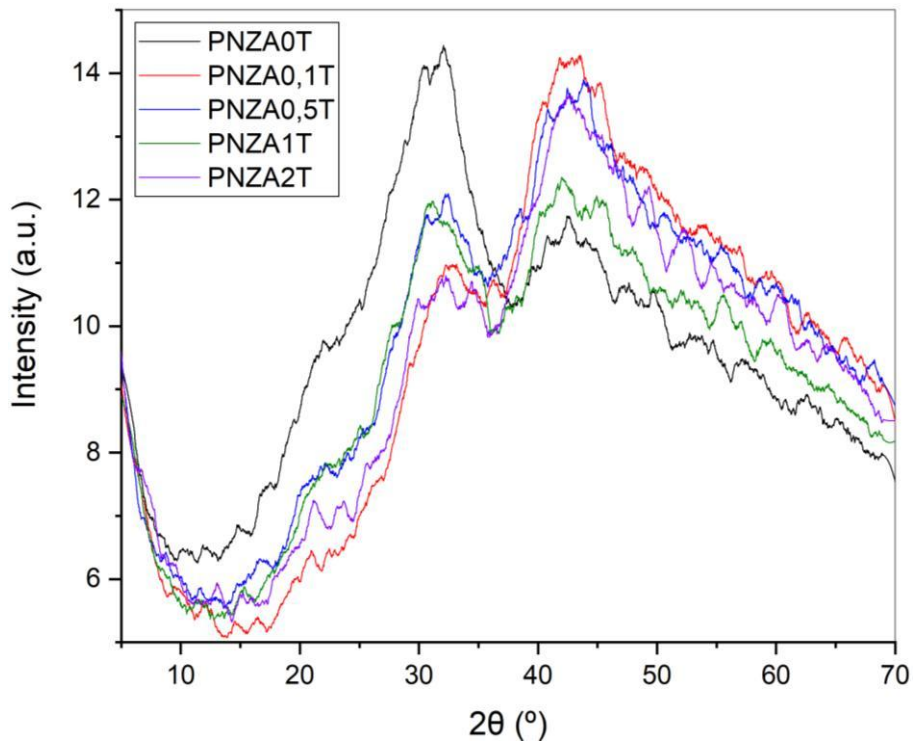


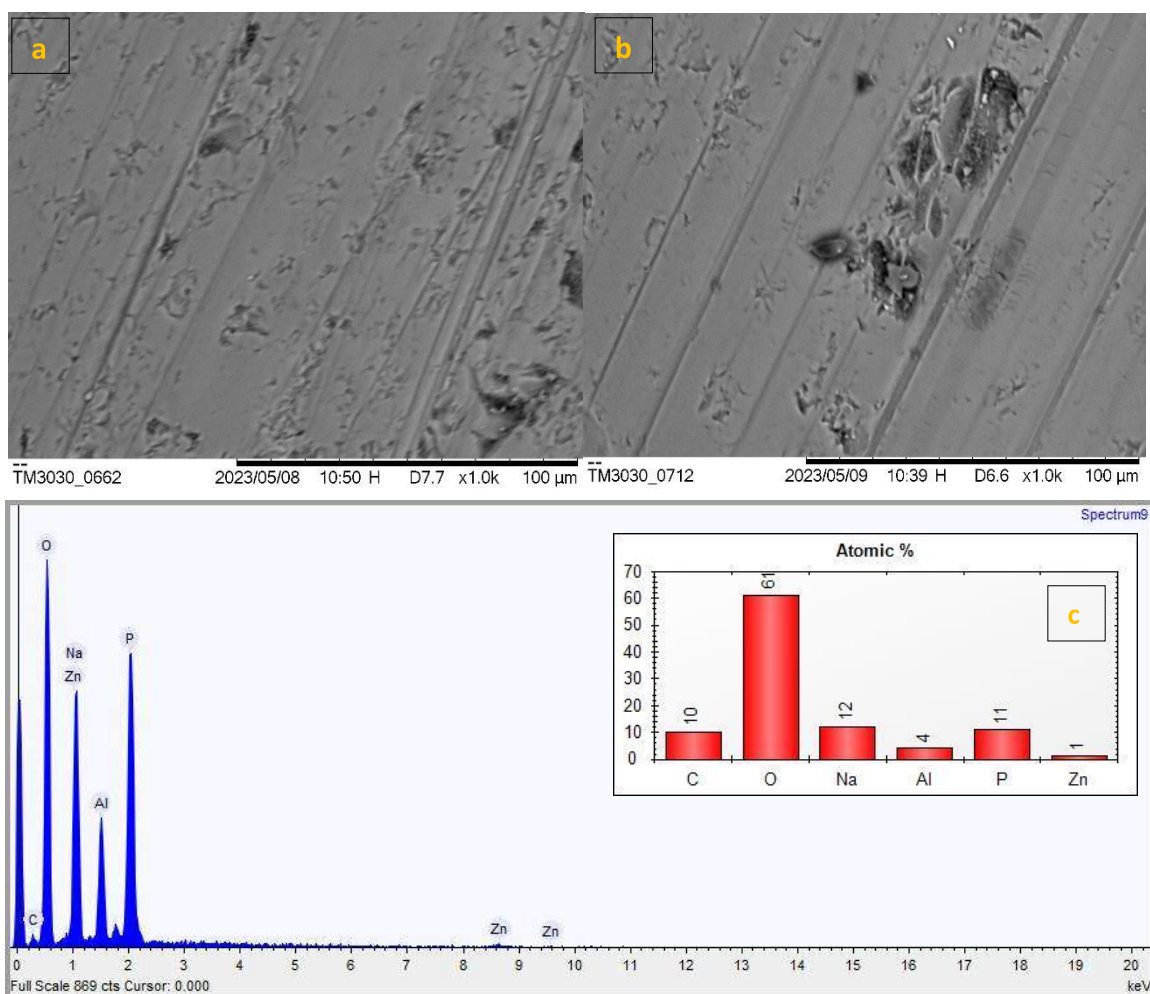
Figura 5.14 – DRX de Vidros fosfatos com variação de Titânio imersos em SBF.



## 5.7 MEV

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em diversos níveis de ampliação para cada amostra são exibidas nas figuras a seguir. As caracterizações foram feitas por uma parceria entre o grupo de pesquisa GE2M e a CENTRALBIO, CT-INFRA, Pró-Equipamentos-CAPES. A partir da Figura 5.15, são mostradas as imagens dos vidros fosfatados com titânio que não passaram pelo processo de imersão em SBF, comparando com as que ficaram imersas no SBF.

Figura 5.15 – Imagem MEV da PZNA0T sem imersão no SBF (a) e imersa no SBF (b). Gráfico de EDS da amostra sem imersão no SBF (c) e depois de imersa no SBF (d).



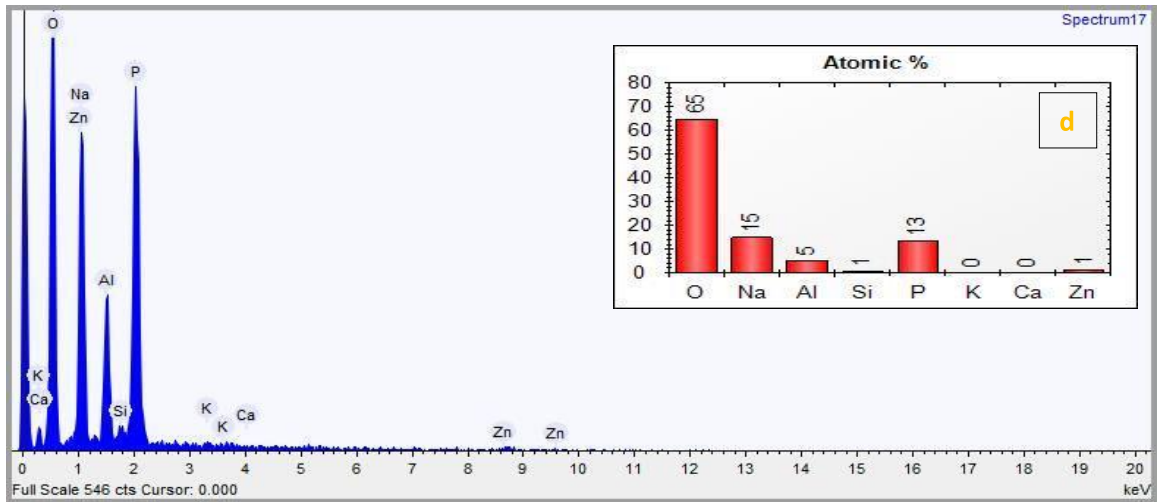
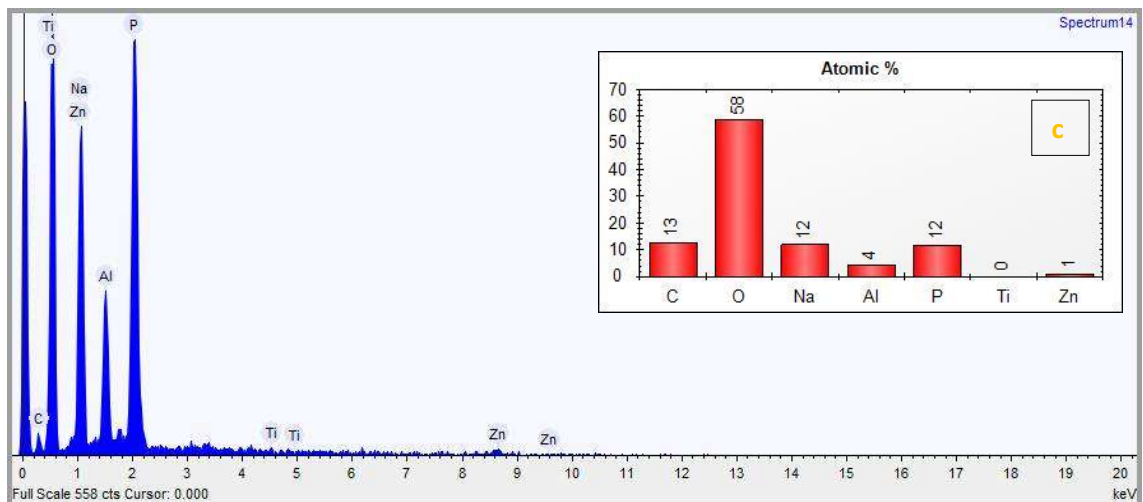
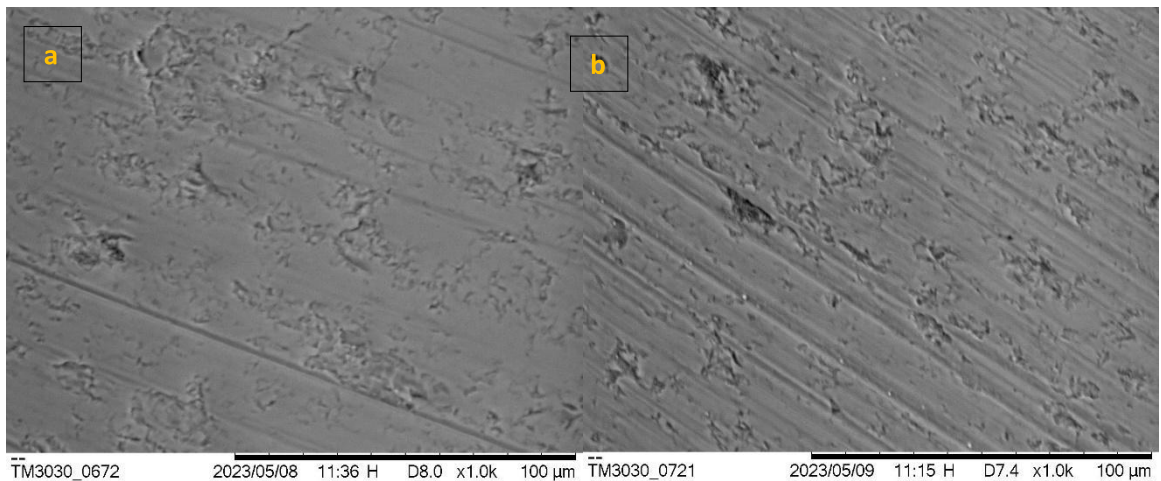


Figura 5.16 – Imagem MEV da PZNA0,1T sem imersão no SBF (a) e imersa no SBF (b). Gráfico de EDS da amostra sem imersão no SBF (c) e depois de imersa no SBF (d).



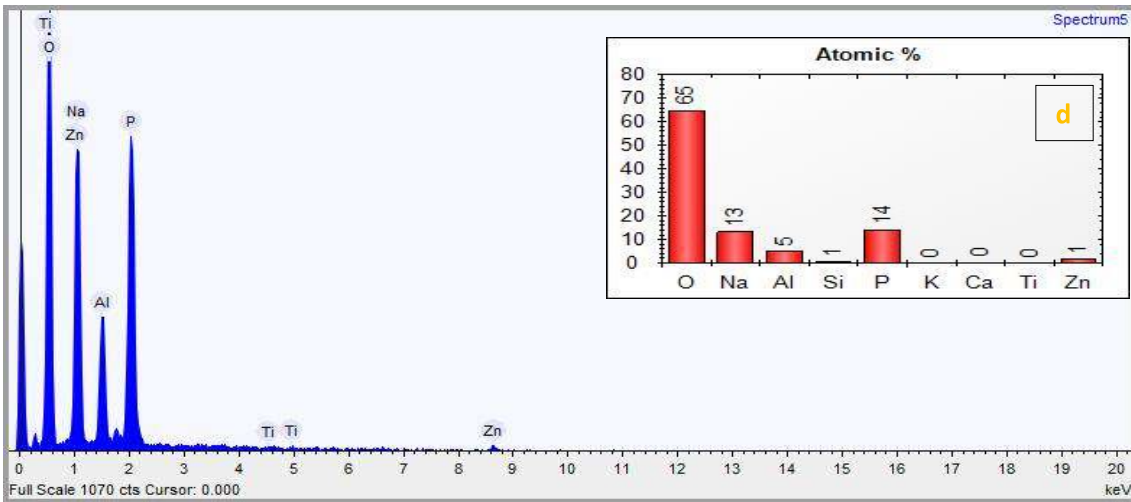
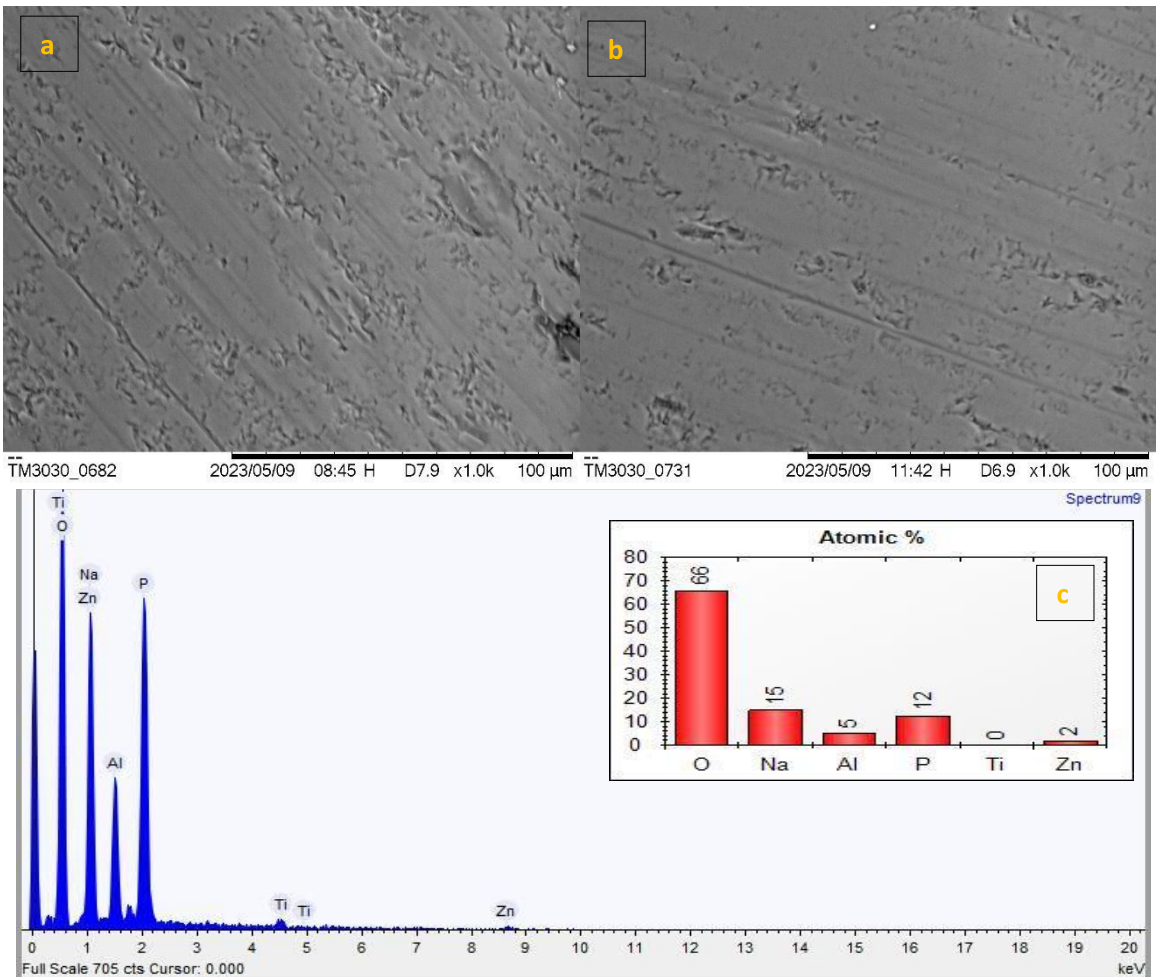


Figura 5.17 – Imagem MEV da PZNA0,5T sem imersão no SBF (a) e imersa no SBF (b). Gráfico de EDS da amostra sem imersão no SBF (c) e depois de imersa no SBF (d).



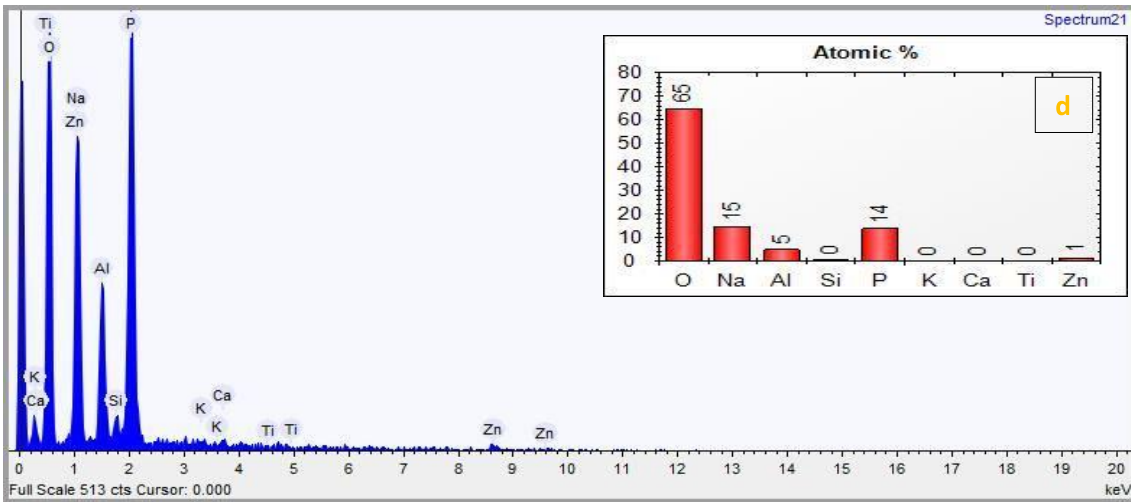
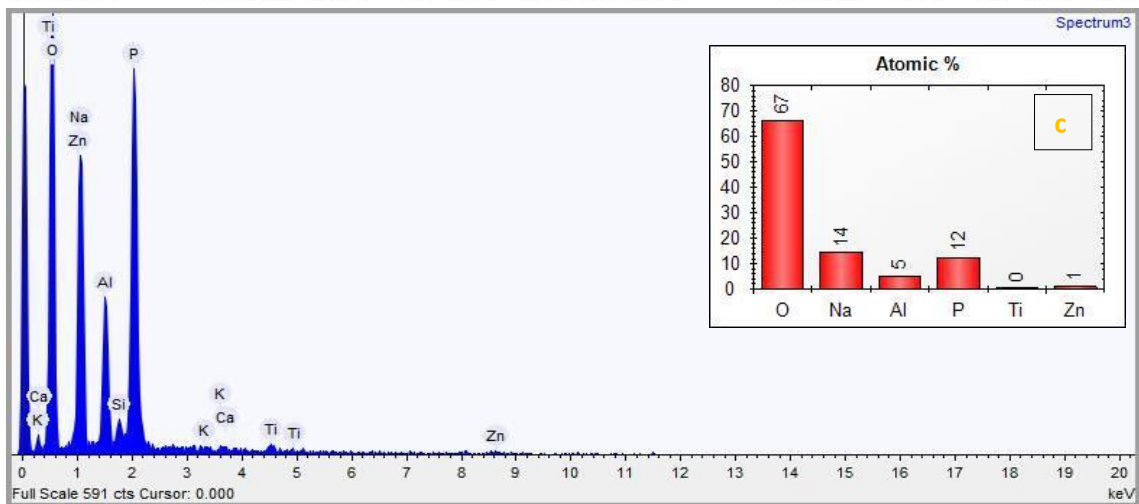
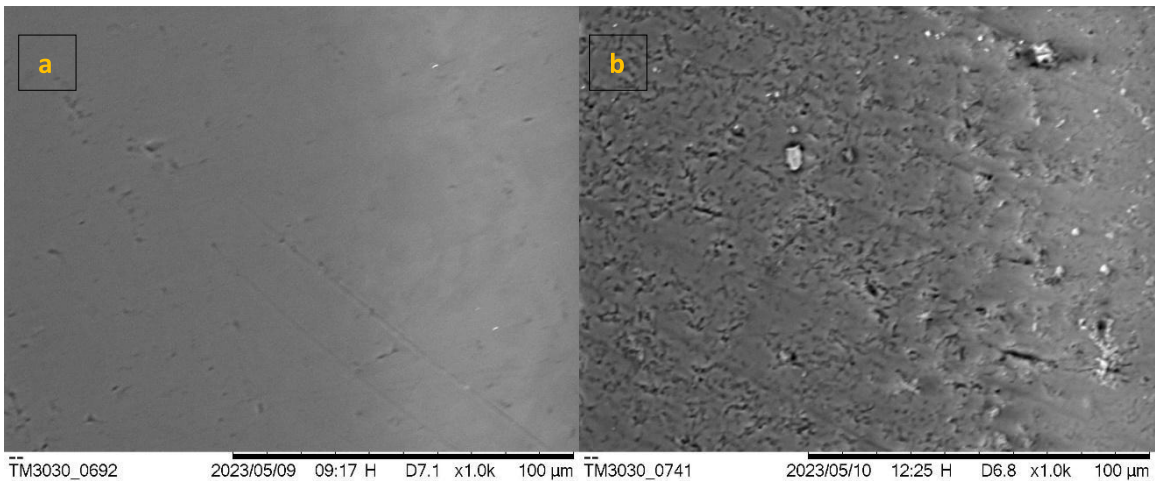


Figura 5.18 – Imagem MEV da PZNA1T sem imersão no SBF (a) e imersa no SBF (b). Gráfico de EDS da amostra sem imersão no SBF (c) e depois de imersa no SBF (d).



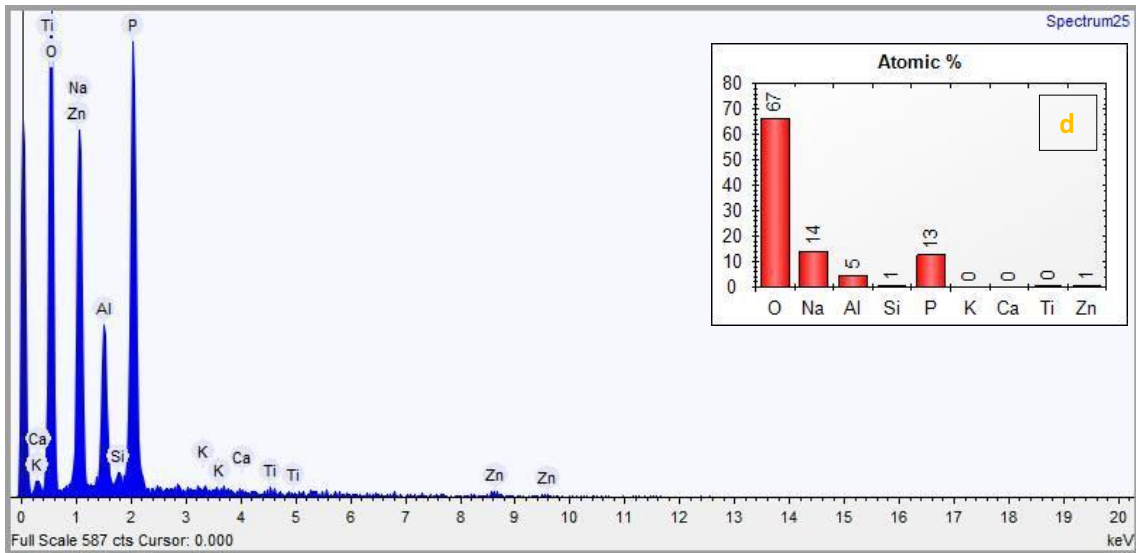
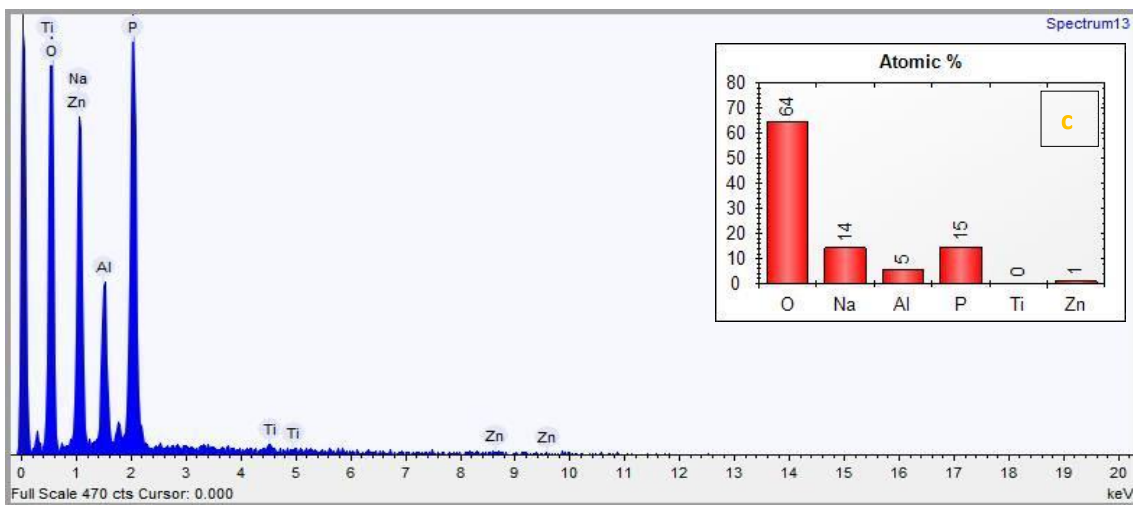
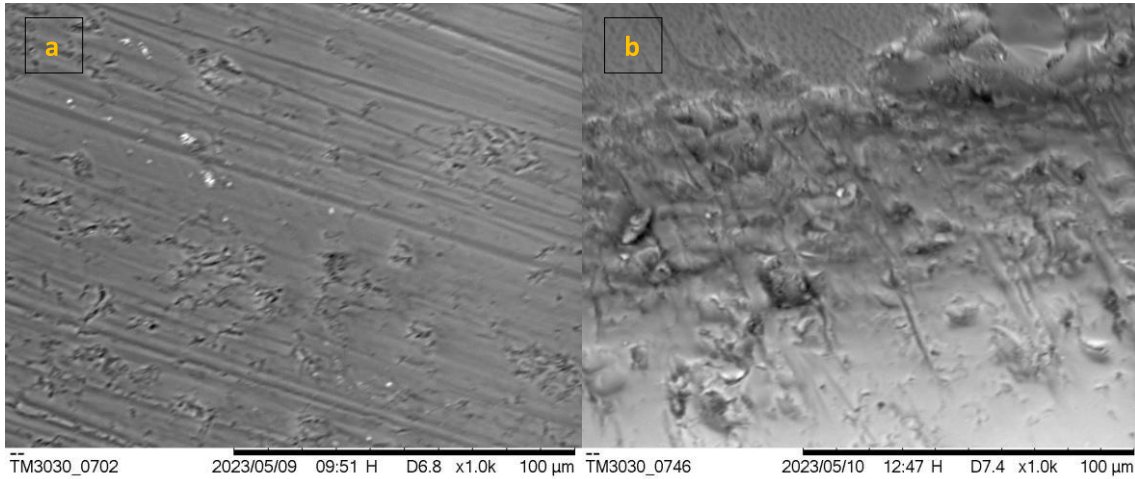
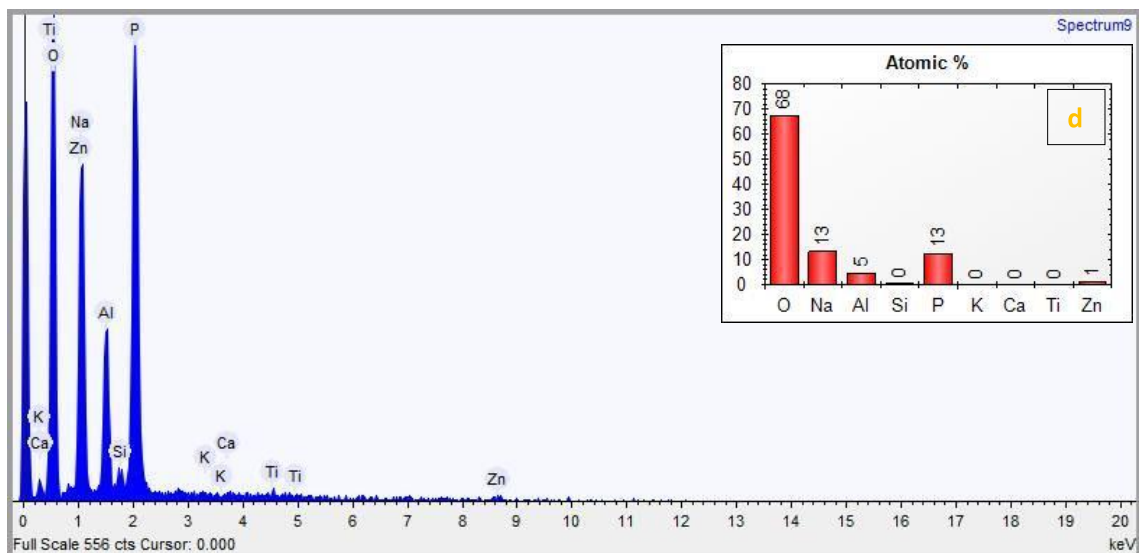


Figura 5.19 – Imagem MEV da PZNA2T sem imersão no SBF (a) e imersa no SBF (b). Gráfico de EDS da amostra sem imersão no SBF (c) e depois de imersa no SBF (d).





As imagens revelam alterações morfológicas nas amostras. Antes da imersão, as superfícies exibiam homogeneidade enquanto após quatro semanas em SBF, observou-se uma camada fina de material formada sobre os vidros. A amostra sem  $\text{TiO}_2$  apresentou uma menor deposição de hidroxiapatita (HA) em sua superfície após os testes. Por outro lado, os vidros com adição de  $\text{TiO}_2$  demonstraram uma maior evidência de formação de precipitados. Conforme ilustrado nas figuras 5.17-b, 5.18-b e 5.19-b, a concentração do precipitado poroso aumenta proporcionalmente ao teor de  $\text{TiO}_2$ . Uma formação significativa de precipitados característicos é claramente visível na superfície das amostras.

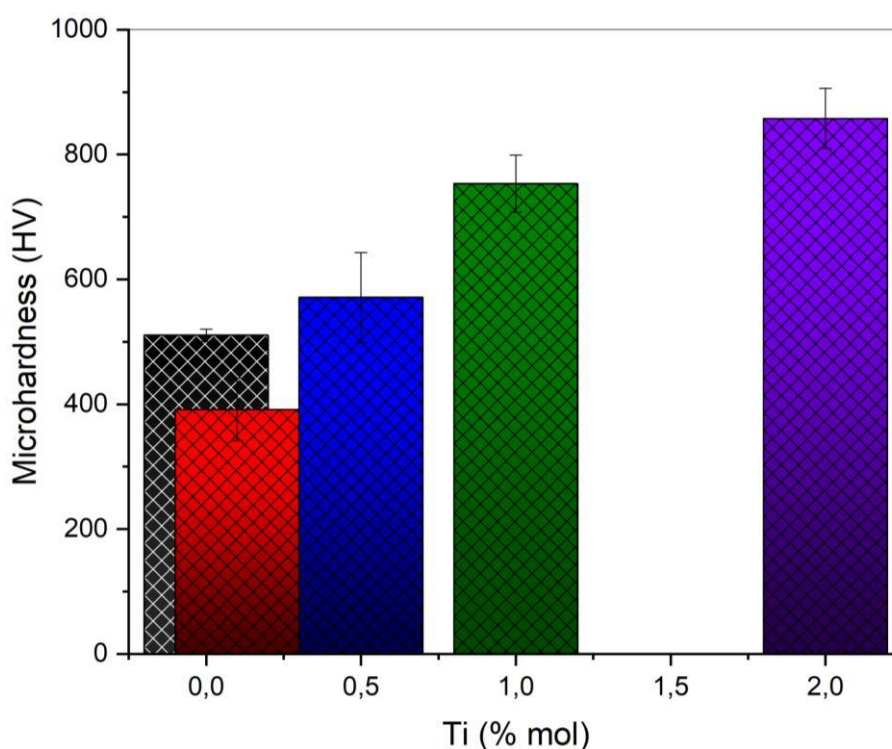
Vidros bioativos possuem a capacidade de se conectar quimicamente ao tecido ósseo e promover a regeneração óssea (172,173). Eles se dissolvem de maneira controlada, liberando cálcio e fósforo na solução, o que resulta na formação de uma camada amorfa de fosfato de cálcio. Essa camada, posteriormente, cristaliza em hidroxiapatita, o mineral natural encontrado em ossos e dentes. Recentemente, houve relatos de que a incorporação de titânio em vidros bioativos pode melhorar sua bioatividade (174,175).

Estudos recentes indicam que a adição de titânio em vidros bioativos pode potencializar sua bioatividade(174,175). A análise EDS realizada mostrou a composição do material formado sobre os vidros, confirmando a presença de Si, K e Ca, além de um aumento na concentração de fósforo (P), indicando a formação de HA após a imersão em SBF. Esses resultados sugerem que as amostras com maior concentração de  $\text{TiO}_2$  têm maior potencial para desenvolver uma fase de apatita em suas superfícies após a imersão em SBF. (176–179)

## 5.8 MICRODUREZA VICKERS

Os dados de microdureza foram obtidos por meio de uma colaboração entre o grupo de pesquisa GE2M, do departamento de Física da UFJF, e o LIPO – Laboratório Integrado de Pesquisas Odontológicas, também vinculado à UFJF. Na Figura 5.20, é possível visualizar um gráfico que relaciona a microdureza com a concentração de  $\text{TiO}_2$  nas amostras. A introdução de óxido de titânio na matriz vítrea resulta inicialmente em uma redução nos valores de microdureza. No entanto, à medida que a concentração de óxido de titânio aumenta, observa-se um incremento na microdureza. Esse fenômeno contribui para uma maior rigidez da estrutura das amostras, devido ao aumento no número de ligações covalentes presentes na rede.

Figura 5.20 – Gráfico da Microdureza Vickers em função da concentração de Óxido de Titânio das amostras de Vidros fosfatos.



As ligações Ti-O possuem maior resistência em comparação com as ligações Na-O. Portanto, ao reduzir a quantidade de óxido de sódio na composição e substituí-lo por óxido de titânio, justifica-se o aumento da microdureza observado nas amostras. Vidros com elevados valores de microdureza são especialmente recomendados para aplicações que exigem suporte de cargas, como em próteses de quadril. Os vidros

fosfatados, em geral, apresentam propriedades mecânicas inferiores quando comparados a outros sistemas vítreos. No entanto, a incorporação de óxido de titânio em sua composição contribui para a melhoria dessas propriedades. A redução inicial da microdureza, observada com a adição de 0,1% mol de  $\text{TiO}_2$ , pode ser atribuída à baixa adesão das partículas à estrutura vítrea nessa concentração. (180–184)

## 6 CONCLUSÃO

Esta tese teve como objetivo principal investigar vidros fosfatados contendo alumínio e dopados com titânio, visando compreender suas propriedades físicas e químicas. Ao longo do estudo, foi possível identificar que esses materiais apresentam características promissoras para aplicações como biomateriais. A incorporação de alumínio demonstrou contribuir significativamente para a melhoria da estabilidade química dos vidros, o que, por sua vez, viabiliza a dopagem com outros elementos. Já a adição de titânio revelou um potencial notável para aplicações biológicas, uma vez que os resultados obtidos indicam que a combinação específica desses componentes pode ser ajustada para otimizar propriedades desejadas.

Dessa forma, os vidros fosfatados dopados com titânio emergem como materiais com grande potencial para uma ampla gama de aplicações biomédicas, incluindo implantes ósseos, revestimentos para próteses e dispositivos de liberação controlada de fármacos. Em síntese, este estudo comprova a viabilidade de utilizar vidros fosfatados contendo alumínio e titânio como biomateriais eficientes e inovadores.

Como perspectivas futuras, sugere-se a realização de pesquisas voltadas para a personalização das propriedades desses vidros, a fim de adaptá-los a aplicações específicas. Além disso, testes clínicos são recomendados para avaliar o desempenho desses materiais em ambientes biológicos reais, consolidando sua aplicabilidade prática.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ramakrishna S, Mayer J, Wintermantel E, Leong KW. Biomedical applications of polymer-composite materials: a review. *Compos Sci Technol.* 2001 Jul;61(9):1189–224.
2. Williams DF, European Society for Biomaterials. Definitions in biomaterials: proceedings of a consensus conference of the European Society for Biomaterials. Vol. 4. Amsterdam: Elsevier Amsterdam; 1987. 11–16 p.
3. Hench LL. Bioceramics: From Concept to Clinic. *Journal of the American Ceramic Society.* 1991 Jul;74(7):1487–510.
4. Speidel MO, Uggowitzer PJ. Biocompatible Nickel-Free Stainless. Hochschulverlag AG. 1988;191–208.
5. Rahaman MN, Day DE, Sonny Bal B, Fu Q, Jung SB, Bonewald LF, et al. Bioactive glass in tissue engineering. *Acta Biomater.* 2011 Jun;7(6):2355–73.
6. Zhang R, Ma PX. Poly( $\alpha$ -hydroxyl acids)/hydroxyapatite porous composites for bone-tissue engineering. I. Preparation and morphology. *J Biomed Mater Res.* 1999 Mar 15;44(4):446–55.
7. Lu HH, El-Amin SF, Scott KD, Laurencin CT. Three-dimensional, bioactive, biodegradable, polymer-bioactive glass composite scaffolds with improved mechanical properties support collagen synthesis and mineralization of human osteoblast-like cells in vitro. *J Biomed Mater Res.* 2003 Mar 1;64A(3):465–74.
8. Kim SS, Ahn KM, Park MS, Lee JH, Choi CY, Kim BS. A poly(lactide-co-glycolide)/hydroxyapatite composite scaffold with enhanced osteoconductivity. *J Biomed Mater Res A.* 2007 Jan;80A(1):206–15.
9. Kaur G, Pandey OP, Singh K, Homa D, Scott B, Pickrell G. A review of bioactive glasses: Their structure, properties, fabrication and apatite formation. *J Biomed Mater Res A.* 2014 Jan;102(1):254–74.
10. Knowles JC. Phosphate based glasses for biomedical applications. *J Mater Chem.* 2003;13(10):2395.
11. Ahmed I, Lewis M, Olsen I, Knowles JC. Phosphate glasses for tissue engineering: Part 1. Processing and characterisation of a ternary-based P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–CaO–Na<sub>2</sub>O glass system. *Biomaterials.* 2004 Feb;25(3):491–9.
12. Lakhkar NJ, Lee IH, Kim HW, Salih V, Wall IB, Knowles JC. Bone formation controlled by biologically relevant inorganic ions: Role and controlled delivery from phosphate-based glasses. *Adv Drug Deliv Rev.* 2013 Apr;65(4):405–20.
13. Uo M, Mizuno M, Kuboki Y, Makishima A, Watari F. Properties and cytotoxicity of water soluble Na<sub>2</sub>O–CaO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses. *Biomaterials.* 1998 Dec;19(24):2277–84.
14. Gilchrist T, Glasby MA, Healy DM, Kelly G, Lenihan DV, McDowall KL, et al. In vitro nerve repair — in vivo. The reconstruction of peripheral nerves by entubulation with biodegradable glass tubes — a preliminary report. *Br J Plast Surg.* 1998;51(3):231–7.

15. Valappil SP, Pickup DM, Carroll DL, Hope CK, Pratten J, Newport RJ, et al. Effect of Silver Content on the Structure and Antibacterial Activity of Silver-Doped Phosphate-Based Glasses. *Antimicrob Agents Chemother.* 2007 Dec;51(12):4453–61.
16. Pickup DM, Newport RJ, Knowles JC. Sol–Gel Phosphate-based Glass for Drug Delivery Applications. *J Biomater Appl.* 2012 Jan 6;26(5):613–22.
17. Christie JK, Ainsworth RI, de Leeuw NH. Ab initio molecular dynamics simulations of structural changes associated with the incorporation of fluorine in bioactive phosphate glasses. *Biomaterials.* 2014 Aug;35(24):6164–71.
18. Hench LL, Splinter RJ, Allen WC, Greenlee TK. Bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials. *J Biomed Mater Res.* 1971 Nov;5(6):117–41.
19. Hench LL. Biomaterials: a forecast for the future. *Biomaterials.* 1998 Aug;19(16):1419–23.
20. Hench LL, Splinter RJ, Allen WC, Greenlee TK. Bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials. *J Biomed Mater Res.* 1971 Nov;5(6):117–41.
21. Kokubo T, Takadama H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? *Biomaterials.* 2006 May;27(15):2907–15.
22. CHAIKOF EL, MATTHEW H, KOHN J, MIKOS AG, PRESTWICH GD, YIP CM. Biomaterials and Scaffolds in Reparative Medicine. *Ann N Y Acad Sci.* 2002 Jun;961(1):96–105.
23. Hutmacher DW. Scaffold design and fabrication technologies for engineering tissues — state of the art and future perspectives. *J Biomater Sci Polym Ed.* 2001 Jan;12(1):107–24.
24. Levenberg S, Langer R. Advances in Tissue Engineering. In 2004. p. 113–34.
25. Mikos AG, Temenoff JS. Formation of highly porous biodegradable scaffolds for tissue engineering. *Electronic Journal of Biotechnology.* 2000 Aug 15;3(2).
26. KARAGEORGIU V, KAPLAN D. Porosity of 3D biomaterial scaffolds and osteogenesis. *Biomaterials.* 2005 Sep;26(27):5474–91.
27. Day RM, Boccaccini AR, Shurey S, Roether JA, Forbes A, Hench LL, et al. Assessment of polyglycolic acid mesh and bioactive glass for soft-tissue engineering scaffolds. *Biomaterials.* 2004 Dec;25(27):5857–66.
28. Fu Q, Rahaman MN, Sonny Bal B, Brown RF, Day DE. Mechanical and in vitro performance of 13–93 bioactive glass scaffolds prepared by a polymer foam replication technique. *Acta Biomater.* 2008 Nov;4(6):1854–64.
29. Liang W, Rahaman MN, Day DE, Marion NW, Riley GC, Mao JJ. Bioactive borate glass scaffold for bone tissue engineering. *J Non Cryst Solids.* 2008 Mar;354(15–16):1690–6.
30. Lahl N, Singh K, Singheiser L, Hilpert K, Bahadur D. Crystallisation kinetics in AO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses (A = Ba, Ca, Mg). *J Mater Sci.* 2000;35(12):3089–96.

31. Marion NW, Liang W, Liang W, Reilly GC, Day DE, Rahaman MN, et al. Borate Glass Supports the In Vitro Osteogenic Differentiation of Human Mesenchymal Stem Cells. *Mechanics of Advanced Materials and Structures*. 2005 May;12(3):239–46.
32. Johnson WL. Bulk Glass-Forming Metallic Alloys: Science and Technology. *MRS Bull*. 1999 Oct 29;24(10):42–56.
33. Wang WH, Dong C, Shek CH. Bulk metallic glasses. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2004 Jun;44(2–3):45–89.
34. Kawamura Y, Shibata T, Inoue A, Masumoto T. Workability of the supercooled liquid in the Zr<sub>65</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>10</sub>Cu<sub>15</sub> bulk metallic glass. *Acta Mater*. 1998 Dec;46(1):253–63.
35. Maruyama N, Hiromoto S, Ohnuma M, Hanawa T. Fretting Fatigue Properties of Zr-Based Bulk Amorphous Alloy in Phosphate-Buffered Saline Solution. *Mater Trans*. 2004;45(4):1233–8.
36. McGregor DB, Baan RA, Partensky C, Rice JM, Wilbourn JD. Evaluation of the carcinogenic risks to humans associated with surgical implants and other foreign bodies — a report of an IARC Monographs Programme Meeting. *Eur J Cancer*. 2000 Feb;36(3):307–13.
37. Sculean A, Barbé G, Chiantella GC, Arweiler NB, Berakdar M, Brex M. Clinical Evaluation of an Enamel Matrix Protein Derivative Combined With a Bioactive Glass for the Treatment of Intrabony Periodontal Defects in Humans. *J Periodontol*. 2002 Apr;73(4):401–8.
38. FEATHERSTONE JDB. THE SCIENCE AND PRACTICE OF CARIES PREVENTION. *The Journal of the American Dental Association*. 2000 Jul;131(7):887–99.
39. D. E. Eichholz. *Pliny. Natural History. X*. Harvard University Press, editor. Vol. 36. Cambridge, MA: Loeb Classical Library; 1962.
40. Musgraves JD, Hu J, Calvez L, editors. *Springer Handbook of Glass*. 1st ed. Cham: Springer International Publishing; 2019.
41. Marie-Pierre JÉZÉGOU, Hélène BERNARD. *Les cahiers de Verre et Histoire*. 2005. p. 25–8 *Épave Ouest-Embiez 1 Agencement de la cargaison : quelques pistes pour l'étude du commerce du verre au début du iiiie siècle après Jésus-Christ*.
42. Jean-François Cubells. *Actes du premier colloque international de l'association Verre et Histoire*. 2005. p. 39–45 *Verre et fenêtre pendant l'Antiquité*.
43. HENRIVAUX J. *Le verre et la cristal*. Getty Research Institute, editor. Vol. 1. Paris: P. VicqDunod et cie; 1897.
44. Wright AC. *The Constitution of Glass*. Society of Glass Technology, editor. 2012.
45. Brauer DS. *Bioactive Glasses-Structure and Properties*. *Angewandte Chemie International Edition*. 2015 Mar 27;54(14):4160–81.
46. Shelby JE. *Introduction to Glass Science and Technology*. 2nd ed. Royal Society of Chemistry, editor. The Royal Society of Chemistry; 2005.

47. Zachariasen WH. THE ATOMIC ARRANGEMENT IN GLASS. *J Am Chem Soc.* 1932 Oct 1;54(10):3841–51.
48. Geraldo Henriques Silva. Estudo das propriedades termo-ópticas em sistemas vítreos PZABP dopados com nanocristais semicondutores ZnTe e íons Eu 3+ [Tese de Doutorado]. [Juiz de Fora ]: Universidade Federal de Juiz de Fora; 2014.
49. Brauer DS. Bioactive Glasses-Structure and Properties. *Angewandte Chemie International Edition.* 2015 Mar 27;54(14):4160–81.
50. Jones JCA, editor. *Bio-Glasses.* Wiley; 2012.
51. ALVES OL; GI de F; MIO. Vidros (Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola). 2001;241.
52. Carmo AP, Bell MJV, Da Costa ZM, Anjos V, Barbosa LC, Chillcce EF, et al. Optical and spectroscopic properties of soda lime alumino-silicate glasses doped with erbium and silver. *Opt Mater (Amst).* 2011 Oct;33(12):1995–8.
53. Souza RF, Alencar MARC, Hickmann JM, Kobayashi R, Kassab LRP. Femtosecond nonlinear optical properties of tellurite glasses. *Appl Phys Lett.* 2006 Oct 23;89(17).
54. Marcelino Cordeiro Neto. Espectroscopia óptica dos vidros PZABP dopados com terras-raras e nanopartículas semicondutoras [Tese de Doutorado]. [Juiz de Fora]: Universidade Federal de Juiz de Fora; 2014.
55. Tammann G. *Der Glaszustand.* L. Voss, editor. Leipzig; 1933.
56. ASTM International, editor. *Terminology of glass and glass products.* West Conshohocken, PA: {C14 Committee}; 2015.
57. Campbell JH, Suratwala TI, Thorsness CB, Hayden JS, Thorne AJ, Cimino JM, et al. Continuous melting of phosphate laser glasses. *J Non Cryst Solids.* 2000 Mar;263–264:342–57.
58. Carmo AP do; Propriedades ópticas de vidros teluretos dopados com íons terras-raras e nanopartículas de ouro. [Juiz de Fora]: Universidade Federal de Juiz de Fora; 2007.
59. Carmo AP, Bell MJV, Da Costa ZM, Anjos V, Barbosa LC, Chillcce EF, et al. Optical and spectroscopic properties of soda lime alumino-silicate glasses doped with erbium and silver. *Opt Mater (Amst).* 2011 Oct;33(12):1995–8.
60. Bunker BC, Arnold GW, Wilder JA. Phosphate glass dissolution in aqueous solutions. *J Non Cryst Solids.* 1984 May;64(3):291–316.
61. Gao H, Tan T, Wang D. Dissolution mechanism and release kinetics of phosphate controlled release glasses in aqueous medium. *Journal of Controlled Release.* 2004 Apr;96(1):29–36.
62. Kaur G, Pandey OP, Singh K, Homa D, Scott B, Pickrell G. A review of bioactive glasses: Their structure, properties, fabrication and apatite formation. *J Biomed Mater Res A.* 2014 Jan;102(1):254–74.
63. Vogel W, editor. *Glass Chemistry.* Springer. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 1994.

64. Zachariasen WH. THE ATOMIC ARRANGEMENT IN GLASS. *J Am Chem Soc.* 1932 Oct 1;54(10):3841–51.
65. Dietzel A. Die Kationenfeldstärken und ihre Beziehungen zu Entglasungsvorgängen, zur Verbindungsbildung und zu den Schmelzpunkten von Silicaten. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie.* 1942 Jan 3;48(1):9–23.
66. Wazer JR Van. Structure and Properties of the Condensed Phosphates. II. A Theory of the Molecular Structure of Sodium Phosphate Glasses 1. *J Am Chem Soc.* 1950 Feb 1;72(2):644–7.
67. Fletcher LB, Witcher JJ, Troy N, Reis ST, Brow RK, Vazquez RM, et al. Femtosecond laser writing of waveguides in zinc phosphate glasses [Invited]. *Opt Mater Express.* 2011 Sep 1;1(5):845.
68. Ahmed I, Ren H, Booth J. Developing Unique Geometries of Phosphate-Based Glasses and their Prospective Biomedical Applications. *Johnson Matthey Technology Review.* 2019 Jan 1;63(1):34–42.
69. Thilo E. Die kondensierten Phosphate. *Naturwissenschaften.* 1959;46(11):367–73.
70. Moeller T. Phosphorus and its Compounds. Volume I: Chemistry. *J Am Chem Soc.* 1959 Jun 1;81(11):2916–2916.
71. Hoppe U. A structural model for phosphate glasses. *J Non Cryst Solids.* 1996 Feb;195(1–2):138–47.
72. Kaur G, Pandey OP, Singh K, Homa D, Scott B, Pickrell G. A review of bioactive glasses: Their structure, properties, fabrication and apatite formation. *J Biomed Mater Res A.* 2014 Jan;102(1):254–74.
73. Abou Neel EA, Mizoguchi T, Ito M, Bitar M, Salih V, Knowles JC. In vitro bioactivity and gene expression by cells cultured on titanium dioxide doped phosphate-based glasses. *Biomaterials.* 2007 Jul;28(19):2967–77.
74. Abou Neel EA, Knowles JC. Physical and biocompatibility studies of novel titanium dioxide doped phosphate-based glasses for bone tissue engineering applications. *J Mater Sci Mater Med.* 2008 Jan 3;19(1):377–86.
75. Abou Neel EA, Ahmed I, Pratten J, Nazhat SN, Knowles JC. Characterisation of antibacterial copper releasing degradable phosphate glass fibres. *Biomaterials.* 2005 May;26(15):2247–54.
76. Ahmed I, Collins CA, Lewis MP, Olsen I, Knowles JC. Processing, characterisation and biocompatibility of iron-phosphate glass fibres for tissue engineering. *Biomaterials.* 2004 Jul;25(16):3223–32.
77. Abou Neel EA, Ahmed I, Blaker JJ, Bismarck A, Boccaccini AR, Lewis MP, et al. Effect of iron on the surface, degradation and ion release properties of phosphate-based glass fibres. *Acta Biomater.* 2005 Sep;1(5):553–63.
78. Christie JK, Ainsworth RI, Hernandez SER, de Leeuw NH. Structures and properties of phosphate-based bioactive glasses from computer simulation: a review. *J Mater Chem B.* 2017;5(27):5297–306.

79. Brow RK, Tallant DR, Myers ST, Phifer CC. The short-range structure of zinc polyphosphate glass. *J Non Cryst Solids*. 1995 Nov;191(1–2):45–55.
80. Marino AE, Arrasmith SR, Gregg LL, Jacobs SD, Chen G, Duc Y. Durable phosphate glasses with lower transition temperatures. *J Non Cryst Solids*. 2001 Aug;289(1–3):37–41.
81. Takebe H, Baba Y, Kuwabara M. Dissolution behavior of ZnO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses in water. *J Non Cryst Solids*. 2006 Aug;352(28–29):3088–94.
82. MINAMF T, MACKENZIE JD. Thermal Expansion and Chemical Durability of Phosphate Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*. 1977 May 2;60(5–6):232–5.
83. Khor SF, Talib ZA, Daud WM, Sidek HAA. Degradation study on ternary zinc magnesium phosphate glasses. *J Mater Sci*. 2011 Dec 1;46(24):7895–900.
84. Smith CE. The structure and properties of ternary zinc phosphate glasses The structure and properties of ternary zinc phosphate glasses for optical applications for optical applications. MISSOURI UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY; 2014.
85. Valappil SP, Pickup DM, Carroll DL, Hope CK, Pratten J, Newport RJ, et al. Effect of Silver Content on the Structure and Antibacterial Activity of Silver-Doped Phosphate-Based Glasses. *Antimicrob Agents Chemother*. 2007 Dec;51(12):4453–61.
86. Jeans LA, Gilchrist T, Healy D. Peripheral nerve repair by means of a flexible biodegradable glass fibre wrap: A comparison with microsurgical epineurial repair. *Journal of Plastic, Reconstructive & Aesthetic Surgery*. 2007 Dec;60(12):1302–8.
87. Shah R, Sinanan ACM, Knowles JC, Hunt NP, Lewis MP. Craniofacial muscle engineering using a 3-dimensional phosphate glass fibre construct. *Biomaterials*. 2005 May;26(13):1497–505.
88. Shirai T, Watanabe H, Fuji M, Takahashi M. Structural Properties and Surface Characteristics on Aluminum Oxide Powders. *Ceramics Research Lab*. 2010 Mar 31;9:23–31.
89. Karabulut M, Metwalli E, Brow RK. Structure and properties of lanthanum–aluminum–phosphate glasses. *J Non Cryst Solids*. 2001 May;283(1–3):211–9.
90. El-Damrawi G, Hassan A k., Shahboub A. Characteristic studies on Ag<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses and glass ceramics. *Materials Science and Engineering: B*. 2021 Feb;264:114957.
91. Brow RK. Nature of Alumina in Phosphate Glass: I, Properties of Sodium Aluminophosphate Glass. *Journal of the American Ceramic Society*. 1993 Apr 8;76(4):913–8.
92. Viviani D, Faivre A, Levelut C, Smaïhi M. Structural Change in Li and Na Aluminophosphate Glasses: Evidence of a “Structural Mixed Alkali Effect.” *J Phys Chem B*. 2006 Apr 1;110(14):7281–8.
93. Brow RK, Alam TM, Tallant DR, Kirkpatrick RJ. Spectroscopic Studies on the Structures of Phosphate Sealing Glasses. *MRS Bull*. 1998 Nov 29;23(11):63–7.

94. Faivre A, Despetis F, Duffours L, Colombel P. Effect of CaO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on the properties of K<sub>2</sub>O–Na<sub>2</sub>O–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass system. *Int J Appl Glass Sci*. 2019 Apr 3;10(2):162–71.
95. Schneider J, Oliveira SL, Nunes LAO, Panepucci H. Local Structure of Sodium Aluminum Metaphosphate Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*. 2003 Feb 20;86(2):317–24.
96. Smith JM, King SP, Barney ER, Hanna J V., Newport RJ, Pickup DM. Structural study of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bioactive glasses as a function of aluminium content. *J Chem Phys*. 2013 Jan 21;138(3).
97. Brow RK, Click CA, Alam TM. Modifier coordination and phosphate glass networks. *J Non Cryst Solids*. 2000 Sep;274(1–3):9–16.
98. Yue Y, Wang Y, Cao Y, Chen S, Zhou Q, Chen W, et al. Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on structure and properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses. *Opt Mater Express*. 2018 Feb 1;8(2):245.
99. Moustafa YM, El-Egili K. Infrared spectra of sodium phosphate glasses. *J Non Cryst Solids*. 1998 Oct;240(1–3):144–53.
100. Filho JC, Zilio SC, Messias DN, Pilla V, Almeida Silva AC, Dantas NO, et al. Effects of aluminum substitution by potassium in the P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Na<sub>2</sub>O–K<sub>2</sub>O phosphate glasses. *J Alloys Compd*. 2020 Jan;815:152359.
101. Brow RK. Nature of Alumina in Phosphate Glass: I, Properties of Sodium Aluminophosphate Glass. *Journal of the American Ceramic Society*. 1993 Apr 8;76(4):913–8.
102. Jeznach O, Gajc M, Korzeb K, Kłos A, Orliński K, Stępień R, et al. New calcium-free Na<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bioactive glasses with potential applications in bone tissue engineering. *Journal of the American Ceramic Society*. 2018 Feb 20;101(2):602–11.
103. Bellucci D, Cannillo V, Sola A. An overview of the effects of thermal processing on bioactive glasses. *Science of Sintering*. 2010;42(3):307–20.
104. El-Kheshen AA, Khaliifa FA, Saad EA, Elwan RL. Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on bioactivity, thermal and mechanical properties of some bioactive glasses. *Ceram Int*. 2008 Sep;34(7):1667–73.
105. Manupriya, Thind KS, Singh K, Sharma G, Rajendran V. Influence of addition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on physical, structural, acoustical and in-vitro bioactive properties of phosphate glasses. *physica status solidi (a)*. 2009 Jul 3;206(7):1447–55.
106. Fan Z, Lu JG. Zinc Oxide Nanostructures: Synthesis and Properties. *J Nanosci Nanotechnol*. 2005 Oct 1;5(10):1561–73.
107. Wang ZL. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2004 Jun 30;16(25):R829–58.
108. Suzuya K, Itoh K, Kajinami A, Loong CK. The structure of binary zinc phosphate glasses. *J Non Cryst Solids*. 2004 Oct;345–346:80–7.
109. Onyiriuka EC. Zinc phosphate glass surfaces studied by XPS. *J Non Cryst Solids*. 1993 Dec;163(3):268–73.

110. Smith CE, Brow RK, Montagne L, Revel B. The structure and properties of zinc aluminophosphate glasses. *J Non Cryst Solids*. 2014 Feb;386:105–14.
111. Kanwal N, Toms H, Hannon AC, Perras FA, Bryce DL, Karpukhina N, et al. Structure and solubility behaviour of zinc containing phosphate glasses. *J Mater Chem B*. 2015;3(45):8842–55.
112. Oueslati-Omrani R, Hamzaoui AH. Effect of ZnO incorporation on the structural, thermal and optical properties of phosphate based silicate glasses. *Mater Chem Phys*. 2020 Feb;242:122461.
113. Smith CE, Brow RK, Montagne L, Revel B. The structure and properties of zinc aluminophosphate glasses. *J Non Cryst Solids*. 2014 Feb;386:105–14.
114. Sułowska J, Waclawska I, Szumera M. Comparative study of zinc addition effect on thermal properties of silicate and phosphate glasses. *J Therm Anal Calorim*. 2016 Feb 3;123(2):1091–8.
115. Glassford KM, Chelikowsky JR. Structural and electronic properties of titanium dioxide. *Phys Rev B*. 1992 Jul 15;46(3):1284–98.
116. Chen X, Mao SS. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chem Rev*. 2007 Jul 1;107(7):2891–959.
117. Balazic M, Kopac J, Jackson MJ, Ahmed W. Review: titanium and titanium alloy applications in medicine. *International Journal of Nano and Biomaterials*. 2007;1(1):3.
118. Abou Neel EA, Hossain KMZ, Abuelenain DA, Abuhaimed T, Ahmed I, Valappil SP, et al. Antibacterial effect of titanium dioxide-doped phosphate glass microspheres filled total-etch dental adhesive on *S. mutans* biofilm. *Int J Adhes Adhes*. 2021 Jul;108:102886.
119. Qaysi M Al, Petrie A, Shah R, Knowles JC. Degradation of zinc containing phosphate-based glass as a material for orthopedic tissue engineering. *J Mater Sci Mater Med*. 2016 Oct 12;27(10):157.
120. V. Ravi Kumar GNRSVGVAPRRNNR. Effect of Doping Ti 3+ Ions on Spectroscopic Behavior of Lead Bismuth Phosphate Glasses. *International Journal of Science and Research (IJSR)*. 2014;
121. Shaim A, Amaterz E, Naciri Y, Taoufyq A, Bakiz B, Ezahri M, et al. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of titano-phosphate glasses. *Mediterranean Journal of Chemistry*. 2019 Mar 22;8(1):66–73.
122. Maity A, Jana S. Excitation dependent tunable emission colour of Eu<sup>3+</sup>-Tb<sup>3+</sup> co-doped titanium zinc sodium phosphate glass. *Physica B Condens Matter*. 2021 Oct;619:413186.
123. Lu M, Wang F, Liao Q, Chen K, Qin J, Pan S. FTIR spectra and thermal properties of TiO<sub>2</sub>-doped iron phosphate glasses. *J Mol Struct*. 2015 Feb;1081:187–92.
124. Černošek Z, Chládková M, Holubová J. The influence of TiO<sub>2</sub> on the structure and properties of sodium-zinc phosphate glasses. *J Non Cryst Solids*. 2020 Mar;531:119866.

125. Oueslati Omrani R, Kaoutar A, El Jazouli A, Krimi S, Khattech I, Jemal M, et al. Structural and thermochemical properties of sodium magnesium phosphate glasses. *J Alloys Compd.* 2015 May;632:766–71.
126. Abdel-Gayed MS, Elbashar YH, Barakat MH, Shehata MR. Optical spectroscopic investigations on silver doped sodium phosphate glass. *Opt Quantum Electron.* 2017 Sep 23;49(9):305.
127. El-Desoky MM, Wally NK, Sheha E, Kamal BM. Impact of sodium oxide, sulfide, and fluoride-doped vanadium phosphate glasses on the thermoelectric power and electrical properties: structure analysis and conduction mechanism. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics.* 2021 Feb 7;32(3):3699–712.
128. Startsev YuK, Pronkin AA, Sokolov IA, Murin I V. Electrical conductivity and structure of glasses in the Na<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Na<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> systems. *Glass Physics and Chemistry.* 2011 Jun 29;37(3):263–82.
129. Es-soufi H, Sayyed MI, Bih L. Sodium–tungsten–titanium phosphate glasses: an investigation of the structure, chemical endurance, and kinetic characteristics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics.* 2023 Jun 16;34(17):1355.
130. Jabraoui H, Vaills Y, Hasnaoui A, Badawi M, Ouaskit S. Effect of Sodium Oxide Modifier on Structural and Elastic Properties of Silicate Glass. *J Phys Chem B.* 2016 Dec 29;120(51):13193–205.
131. Ravangvong S, Chanthima N, Rajaramakrishna R, Kim HJ, Kaewkhao J. Effect of sodium oxide and sodium fluoride in gadolinium phosphate glasses doped with Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content. *J Lumin.* 2020 Mar;219:116950.
132. Amrita.edu. Spectrophotometry (theory) : Physical chemistry virtual lab : Chemical sciences : Amrita Vishwa vidyapeetham virtual lab [Internet]. [cited 2024 Mar 10]. Available from: <https://vlab.amrita.edu/?sub=2&brch=190&sim=338&cnt=1>
133. angliainstruments. Spectrometer theory [Internet]. [cited 2024 Mar 10]. Available from: <https://www.angliainst.co.uk/spectrometer-theory>
134. Zemax.com. .How to build a spectrometer - theory [Internet]. [cited 2024 Mar 10]. Available from: <https://support.zemax.com/hc/en-us/articles/1500005578762-How-to-build-a-spectrometer-theory>
135. Hellmut G. Karge JW. Post-Synthesis Modification I. Vol. 3. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2002.
136. Rafaela Moos. Técnicas experimentais de propriedades ópticas: como ideias antigas são aplicadas aos novos sistemas nanoestruturados. [Curitiba]: Universidade Federal do Paraná; 2018.
137. Silva GH. Estudo das propriedades termo-ópticas em sistemas vítreos PZABP dopados com monocristais semicondutores ZnTe e íons Eu<sup>3+</sup>. . [Juiz de Fora]: Universidade Federal de Juiz de Fora; 2004.
138. Williams PC, Norris K. Near-infrared technology in the agricultural and food industries. 2nd ed. American Association of Cereal Chemists; 2001.
139. Pasquini C. Near Infrared Spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications. *J Braz Chem Soc.* 2003 Apr;14(2):198–219.

140. Mid-infrared spectroscopy (MIR) [Internet]. [cited 2024 Mar 13]. Available from: <https://www.cbrnetechindex.com/Explosives-Detection/Technology-ED/Molecular-Spectroscopy-ED-T/Mid-infrared-Spectroscopy-ED-MS>
141. SILVA IL. Espectroscopia óptica do Cristal de Safira dopado com íons de Titânio (Ti<sup>3+</sup>) para aplicação em cavidades ópticas [Dissertação (Mestrado)]. [Juiz de Fora]: Universidade Federal de Juiz de Fora; 2017.
142. MADA R. Engineering of Semiconductor Nanocrystals and Metal Ions in Amorphous Materials [Tese (Doutorado)]. [Juiz de Fora]: Universidade Federal de Juiz de Fora; 2021.
143. F. James Holler, Douglas A. Skoog, Stanley R. Crouch. Princípios de análise instrumental. 6th ed. Bookman, editor. 2009.
144. Geraldo Henriques Silva. Estudo das propriedades termo-ópticas em sistemas vítreos PZABP dopados com nanocristais semicondutores ZnTe e íons Eu 3+ [Tese de Doutorado]. [Juiz de Fora]: Universidade Federal de Juiz de Fora; 2014.
145. Jablonski A. Efficiency of Anti-Stokes Fluorescence in Dyes. *Nature*. 1933 Jun;131(3319):839–40.
146. HALLIDAY D, RESNICK R, WALKER J. Fundamentos de Física - Ótica e Física Moderna. 8th ed. LTC, editor. Vol. 4. Rio de Janeiro; 1991.
147. Callister WDJr. Ciências e Engenharia de Materiais: Uma introdução. 5th ed. LTC, editor. Rio de Janeiro; 2002.
148. Ripoll MM. [https://www.xtal.iqf.csic.es/Cristalografia/parte\\_05\\_5-en.html](https://www.xtal.iqf.csic.es/Cristalografia/parte_05_5-en.html). Crystallography. Scattering and diffraction. The Bragg's law.
149. Morita S. Roadmap of Scanning Probe Microscopy. 2007th ed. Berlin: Springer; 2006.
150. Lüth H. Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2010.
151. Klauss P. Estudo da Obtenção de Imagens no Microscópio Eletrônico de Varredura e Espectros na Microanálise por Energia Dispersiva. Santa Catarina: Repositório Institucional da UFSC; 2003.
152. Intawin P, Panyata S, Kraipok A, Tunkasiri T, Eitssayeam S, Pengpat K. Effects of TiO<sub>2</sub> content and thermal parameters on crystallization kinetics and mechanical properties of phosphate based glass system. *Thermochim Acta*. 2020 Aug;690:178699.
153. Lee MJ, Seo YB, Seo JY, Ryu JH, Ahn HJ, Kim KM, et al. Development of a Bioactive Flowable Resin Composite Containing a Zinc-Doped Phosphate-Based Glass. *Nanomaterials*. 2020 Nov 22;10(11):2311.
154. Babu MM, Venkateswara Rao P, Veeraiah N, Prasad PS. Effect of Al<sup>3+</sup> ions substitution in novel zinc phosphate glasses on formation of HAp layer for bone graft applications. *Colloids Surf B Biointerfaces*. 2020 Jan;185:110591.
155. Manupriya, Thind KS, Singh K, Sharma G, Rajendran V. Influence of addition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on physical, structural, acoustical and in-vitro bioactive properties of phosphate glasses. *physica status solidi (a)*. 2009 Jul 3;206(7):1447–55.

156. Schneider J, Oliveira SL, Nunes LAO, Panepucci H. Local Structure of Sodium Aluminum Metaphosphate Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*. 2003 Feb 20;86(2):317–24.
157. Jeznach O, Gajc M, Korzeb K, Kłos A, Orliński K, Stępień R, et al. New calcium-free  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$  bioactive glasses with potential applications in bone tissue engineering. *Journal of the American Ceramic Society*. 2018 Feb 20;101(2):602–11.
158. Babita Tiwari, Anupam Dixit, G. P. Kothiyal. PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF PHOSPHATE GLASSES CONTAINING TITANIUM. *Materials Science*. 2007 Oct;
159. Davis EA, Mott NF. Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors. *Philosophical Magazine*. 1970 Nov;22(179):0903–22.
160. Seshadri M, Radha M, Bell MJV, Anjos V. Structural and spectroscopic properties of  $\text{Yb}^{3+}$  doped borophosphate glasses for IR laser application. *Ceram Int*. 2018 Dec;44(17):20790–7.
161. Krishnamacharyulu N, Jagan Mohini G, Sahaya Baskaran G, Ravi Kumar V, Veeraiah N. Investigation on silver doped  $\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}$  bioglass system for biomedical applications. *J Alloys Compd*. 2018 Feb;734:318–28.
162. Ismail SF, Sahar MR, Ghoshal SK. Physical and absorption properties of titanium nanoparticles incorporated into zinc magnesium phosphate glass. *Mater Charact*. 2016 Jan;111:177–82.
163. Kaur M, Singh A, Thakur V, Singh L. Effect of  $\text{TiO}_2$  substitution on optical and structural aspects of phosphate glasses. *J Mol Struct*. 2015 Jun;1089:95–101.
164. Babu MM, Rao PV, Singh RK, Kim HW, Veeraiah N, Özcan M, et al. ZnO incorporated high phosphate bioactive glasses for guided bone regeneration implants: enhancement of in vitro bioactivity and antibacterial activity. *Journal of Materials Research and Technology*. 2021 Nov;15:633–46.
165. El-Kheshen AA, Khaliifa FA, Saad EA, Elwan RL. Effect of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  addition on bioactivity, thermal and mechanical properties of some bioactive glasses. *Ceram Int*. 2008 Sep;34(7):1667–73.
166. Kuwik M, Pisarska J, Pisarski WA. Influence of Oxide Glass Modifiers on the Structural and Spectroscopic Properties of Phosphate Glasses for Visible and Near-Infrared Photonic Applications. *Materials*. 2020 Oct 23;13(21):4746.
167. Mishra A, Rocherullé J, Massera J. Ag-doped phosphate bioactive glasses: thermal, structural and in-vitro dissolution properties. *Biomedical glasses*. 2016 Jan 28;2(1).
168. Kuwik M, Pisarska J, Pisarski WA. Influence of Oxide Glass Modifiers on the Structural and Spectroscopic Properties of Phosphate Glasses for Visible and Near-Infrared Photonic Applications. *Materials*. 2020 Oct 23;13(21):4746.

169. Černošek Z, Chládková M, Holubová J. The influence of TiO<sub>2</sub> on the structure and properties of sodium-zinc phosphate glasses. *J Non Cryst Solids*. 2020 Mar;531:119866.
170. Mishra A, Rocherullé J, Massera J. Ag-doped phosphate bioactive glasses: thermal, structural and in-vitro dissolution properties. *Biomedical glasses*. 2016 Jan 28;2(1).
171. ISO copyright office. *Implants for surgery — In vitro evaluation for apatite-forming ability of implant materials*. Switzerland; 2014.
172. Bergo P, Reis ST, Pontuschka WM, Prison JM, Motta CC. Dielectric properties and structural features of barium-iron phosphate glasses. *J Non Cryst Solids*. 2004 May;336(3):159–64.
173. Sene FF, Martinelli JR, Gomes L. Optical and structural characterization of rare earth doped niobium phosphate glasses. *J Non Cryst Solids*. 2004 Nov;348:63–71.
174. Li R, Clark AE, Hench LL. An investigation of bioactive glass powders by sol-gel processing. *Journal of Applied Biomaterials*. 1991 Dec 30;2(4):231–9.
175. Monem AS, ElBatal HA, Khalil EMA, Azooz MA, Hamdy YM. In vivo behavior of bioactive phosphate glass-ceramics from the system P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–Na<sub>2</sub>O–CaO containing TiO<sub>2</sub>. *J Mater Sci Mater Med*. 2008 Mar 15;19(3):1097–108.
176. Rajendran V, Rajkumar G, Aravindan S, Saravanakumar B. Analysis of Physical Properties and Hydroxyapatite Precipitation *In Vitro* of TiO<sub>2</sub>-Containing Phosphate-Based Glass Systems. *Journal of the American Ceramic Society*. 2010 Dec 28;93(12):4053–60.
177. Navarro M, Ginebra M, Clément J, Salvador M, Gloria A, Planell JA. Physicochemical Degradation of Titania-Stabilized Soluble Phosphate Glasses for Medical Applications. *Journal of the American Ceramic Society*. 2003 Aug 20;86(8):1345–52.
178. Asif IM, Shelton RM, Cooper PR, Addison O, Martin RA. In vitro bioactivity of titanium-doped bioglass. *J Mater Sci Mater Med*. 2014 Aug 7;25(8):1865–73.
179. Lucacel RC, Maier M, Simon V. Structural and in vitro characterization of TiO<sub>2</sub>-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bioglasses. *J Non Cryst Solids*. 2010 Nov;356(50–51):2869–74.
180. Babu MM, Prasad PS, Venkateswara Rao P, Govindan NP, Singh RK, Kim HW, et al. Titanium incorporated Zinc-Phosphate bioactive glasses for bone tissue repair and regeneration: Impact of Ti<sup>4+</sup> on physico-mechanical and in vitro bioactivity. *Ceram Int*. 2019 Dec;45(17):23715–27.
181. Mahdy EA, Ahmed HY, Farag MM. Combination of Na-Ca-phosphate and fluorapatite in wollastonite-diopside glass-ceramic: degradation and biocompatibility. *J Non Cryst Solids*. 2021 Aug;566:120888.
182. Lee MJ, Seo YB, Seo JY, Ryu JH, Ahn HJ, Kim KM, et al. Development of a Bioactive Flowable Resin Composite Containing a Zinc-Doped Phosphate-Based Glass. *Nanomaterials*. 2020 Nov 22;10(11):2311.

183. Youness RA, Taha MA, Ibrahim M, El-Kheshen A. FTIR Spectral Characterization, Mechanical Properties and Antimicrobial Properties of La-Doped Phosphate-Based Bioactive Glasses. *Silicon*. 2018 May 3;10(3):1151–9.
184. Černošek Z, Chládková M, Holubová J. The influence of TiO<sub>2</sub> on the structure and properties of sodium-zinc phosphate glasses. *J Non Cryst Solids*. 2020 Mar;531:119866.