



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS DE IMPERATRIZ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

AILDA DA LUZ LIMA

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO BaO NA BIOATIVIDADE E
RADIOPACIDADE DE VIDROS BORO FOSFATOS PARA REGENERAÇÃO
ÓSSEA E PARA APLICAÇÕES EM BLINDAGEM DE RADIAÇÃO
IONIZANTE**

Orientador: Prof. Dr. Alysso Steimacher

**Imperatriz – MA
2022**

AILDA DA LUZ LIMA

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO BaO NA BIOATIVIDADE E
RADIOPACIDADE DE VIDROS BORO-FOSFATOS PARA REGENERAÇÃO
ÓSSEA E PARA APLICAÇÕES EM BLINDAGEM DE RADIAÇÃO
IONIZANTE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, da Universidade Federal do Maranhão, como requisito para a obtenção do título de Mestra em Ciência dos Materiais.

Área de Concentração: Materiais
Orientador: Prof. Dr. Alysson Steimacher

**Imperatriz – MA
2022**

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

da Luz Lima, Ailda.

Estudo da influência do óxido de bário na bioatividade e radiopacidade de vidros borofosfatos para regeneração óssea e para aplicações em blindagem de radiação ionizante / Ailda da Luz Lima. - 2022.

99 p.

Orientador(a): Alysson Steimacher.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais/ccim, Universidade Federal do Maranhão, Imperatriz, 2022.

1. Apatitas. 2. Bioatividade. 3. Blindagem de radiação ionizante. 4. Radiopacidade. 5. Vidros Borofosfatos. I. Steimacher, Alysson. II. Título.

Membros da comissão julgadora da defesa da dissertação da aluna **Ailda da Luz Lima**, apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM), da Universidade Federal do Maranhão.

Imperatriz, 16 de dezembro de 2022.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Robson Ferrari Muniz
PFI/UEM

Prof. Dr. Marcio José Barboza
PPGCM/UFMA

Prof. Dr. Alysson Steimacher (Orientador da Candidata)
PPGCM/UFMA

AGRADECIMENTOS

À minha noiva, pelo amor, zelo, apoio e incentivo em todos os momentos da realização desse trabalho.

À minha mãe Nelci, pelo amor e incentivo durante toda minha trajetória acadêmica até aqui.

Ao Prof. Dr. Alysson Steimacher, pela excelente orientação, direcionamentos e compreensão durante todo esse processo.

À Profa. Dra. Franciana Pedrochi, pelas contribuições feitas nesse trabalho.

Aos meus colegas de laboratório (LEOF), pela forma que fui acolhida por todos, por sempre se prontificarem a contribuir e ajudar.

Ao Professor Márcio José Barboza, pelas contribuições.

Ao Professor Robson Ferrari Muniz, pelas contribuições e realização dos parâmetros de blindagem de radiação ionizante utilizados nesse trabalho.

À Imagem Oral e a dentista Tatiana Mesquita, pelas colaborações nesse trabalho, com as imagens radiográficas.

Ao Laboratório de Difração de Raios-X (LDRX), pela estrutura que possibilitou a realização das caracterizações estruturais das amostras por difratometria de raios-X (DRX).

Ao Laboratório de Análises Térmicas (LAT), pela estrutura que possibilitou a realização das caracterizações térmicas das amostras por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

À Universidade Federal do Maranhão e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM) por proporcionar os recursos necessários para o desenvolvimento desta pesquisa.

À CAPES, pelo auxílio financeiro para o desenvolvimento da pesquisa.

RESUMO

Neste trabalho foi investigado o efeito da substituição do P_2O_5 e B_2O_3 por BaO em vidros borofosfatos do sistema $(40 - x/2)B_2O_3 - (25 - x/2)P_2O_5 - 7CaF_2 - 20Na_2O - 8CaO - xBaO$ ($x=0, 5, 7,5$ e 10 % em mol), nas propriedades físicas, na radiopacidade e nas propriedades bioativas desses vidros. O trabalho foi dividido em duas fases: na fase 1, as amostras foram sintetizadas pelo método de fusão/resfriamento, caracterizadas por radiografia para a escolha de qual modificador de rede seria utilizado no estudo. Na fase 2, as amostras foram sintetizadas pelo mesmo método, submetidas a teste de bioatividade em SBF por 28 dias e caracterizadas por difração de raios-x, radiografia, densidade e volume molar, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, calorimetria diferencial de varredura, blindagem de radiação ionizante e coeficiente de absorção óptico. O aumento da concentração de BaO ocasionou aumento dos valores obtidos para a densidade, redução do volume molar, não apresentou mudanças significativas nas temperaturas de transição vítrea e temperatura de cristalização com o aumento do teor de BaO . A radiografia realizada em comparação aos níveis de cinza do penetrômetro, por meio da conversão do *pixel* em unidades de medidas, demonstram que existem semelhanças entre a densidade de 1 mm de vidro (amostra com 0% de BaO), 1mm de alumínio (mmEq/Al) e 1mm de dentina (mmEq/Al). Entretanto as amostras com 5;7,5 e 10% de BaO equivalem a 1,68; 2,29 e 2,90 mmEq/Al respectivamente, com mesma espessura. Para blindagem de radiação ionizante na região de baixa energia dos RaiosX (60KeV), a atenuação é notavelmente aumentada com o teor de BaO e atinge um valor de até 16 vezes o do concreto comum para a amostra com 10% de BaO . Os espectros de absorção óptica apresentaram uma janela de ampla transparência. As medidas de pH foram realizadas diariamente, demonstraram o decréscimo do pH das soluções SBF para todas as amostras imersas. Os difratogramas das amostras antes da imersão mostraram-se amorfos e após a imersão exibiram picos de hidroxiapatita e fluorapatita. Os espectros de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, antes da imersão, indicaram alterações estruturais nos vidros com o acréscimo de BaO e após a imersão em SBF exibiram bandas de absorção nas regiões atribuídas aos fosfatos, característicos de apatita.

Palavras-Chave: Bioatividade. Vidros Borofosfatos. Radiopacidade. Blindagem de radiação ionizante. Apatitas.

ABSTRACT

In this work, the effect of replacing P_2O_5 and B_2O_3 by BaO in borophosphate glasses of the system was investigated $(40 - x/2)B_2O_3 - (25 - x/2)P_2O_5 - 7CaF_2 - 20Na_2O - 8CaO - xBaO$ ($x=0, 5, 7,5$ e 10 mol%), in the physical properties, radiopacity and bioactive properties of these glasses. The work was divided into two phases: in phase 1, the samples were synthesized by the fusion/cooling method, characterized by radiography for the choice of which network modifier would be used in the study. In phase 2, the samples were synthesized by the same method, submitted to bioactivity test in SBF for 28 days and characterized by x-ray diffraction, radiography, density and molar volume, Fourier transform infrared spectroscopy, differential scanning calorimetry, ionizing radiation shielding and optical absorption coefficient. The increase in BaO concentration caused an increase in the values obtained for density, reduction of molar volume, no significant changes in glass transition temperatures and crystallization temperature with the increase of BaO content. The radiography performed in comparison to the gray levels of the penetrometer, by converting the pixel into units of measurement, show that there are similarities between the density of 1 mm of glass (sample with 0% of BaO), 1mm of aluminum (mmEq/Al) and 1mm of dentin (mmEq/Al). However, samples with 5;7.5 and 10% BaO are equivalent to 1.68; 2.29 and 2.90 mmEq/Al, respectively, with the same thickness. For shielding ionizing radiation in the low energy region of X-rays (60KeV), attenuation is remarkably increased with the BaO content and reaches a value of up to 16 times that of common concrete for the sample with 10% BaO. The optical absorption spectra presented a window of wide transparency. The pH measurements were performed daily, evidenced the decrease in the pH of the SBF solutions for all immersed samples. The diffractograms of the samples before immersion were amorphous and after immersion showed hydroxyapatite and fluorapatite peaks. Fourier transform infrared spectroscopy, before immersion, indicated structural changes in the glasses with the addition of BaO and after immersion in SBF exhibited absorption bands in the regions attributed to phosphates, characteristic of apatite.

Keywords: Bioactivity, bioactive borophosphate glass, radiopacity, shielding from ionizing radiation, apatites.

PRODUÇÃO

Patente depositada

LIMA, A.L.; STEIMACHER, A.; PEDROCHI, f.; SILVA NETO, O.C.; MUNIZ, R.; **VIDRO BIOATIVO BOROFOSFATO COM BaO PARA REGENERAÇÃO ÓSSEA E BLINDAGEM DE RADIAÇÃO IONIZANTE.** Universidade Federal do Maranhão, 2023. Número do processo: BR10202300117. Instituição de registro: INPI-Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 23/01/2023.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Representação da estrutura vítrea do B ₂ O ₃ , anel boroxol. Fonte: Adaptado de Stanić [63].....	8
Figura 2- Representação das estruturas de vidros boratos. Fonte: Adaptado de Stanić [63].....	9
Figura 3- Grupos estruturais possíveis em vidros fosfatos. Fonte: Adaptado de Stanić [63].....	10
Figura 4- Penetrômetro de Alumínio constituído por 16 degraus, com 0,3mm de espessura entre cada um deles. Fonte: Adaptado de Berti, Soraya de Azambuja et al. (2006) [92].....	13
Figura 5- MAC versus Energia (MeV) das amostras vitreas KBTP0, KBTP5, KBTP10, KBTP15 e KBTP20. Fonte: Adaptado de Aloraini (2021) [110].....	15
Figura 6- Variação do coeficiente de atenuação de massa (MAC) com a energia do fóton para amostras de vidro GB1-GB4 computadas usando PSD e WinXCom de software. Fonte: Singh <i>et al.</i> [78].....	16
Figura 7- Placa de fósforo intraoral de tamanho 2+.....	19
Figura 8- Placa de fósforo intraoral do tamanho 2+ e Equipamento Radiográfico, CS 2200 da marca Carestream.	20
Figura 9- Ajustes do Equipamento Radiográfico, CS 2200 da marca Carestream.	20
Figura 10- Cassete contendo filme radiográfico.	21
Figura 11- Estação de tratamento da marca Dürr Dental, modelo VistaScan Perio Plus.	21
Figura 12- Ferramenta histograma do programa Adobe Photoshop CS6.....	22
Figura 13- Radiografia das amostras de vidro borofosfato Base, dopada Zn, dopada com Ba.....	23
Figura 14- Níveis de cinza das amostras de vidros borofosfato Base, 10Zn e 10Ba. ...	23
Figura 15- Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios-X (lei de Bragg). Fonte: Adaptado de Callister (2016),[120].....	28
Figura 16: Difratorômetro Modelo Empryean da PANalitical (LDRX - UFMA).	29
Figura 17: Penetrômetro de Alumínio.....	30
Figura 18: Penetrômetro de alumínio ao lado das amostras vítreas de borofosfato dopadas com BaO na placa de fósforo intraoral do de tamanho 2+.....	31

Figura 19: Placa de fósforo intraoral e Raio-X CS 2200 da marca Carestream.....	31
Figura 20: Ferramenta histograma do programa Adobe Photoshop CS6.....	32
Figura 21- Interface do software online Photon Shielding and Dosimetry (PSD).....	33
Figura 22: Espectrômetro Vertex 70V da Bruker (LEOF – UFMA).	35
Figura 23: Calorímetro diferencial de varredura (DSC)- Ufma Campus Imperatriz. ...	37
Figura 24: Banho maria e medidor de pH.....	38
Figura 25: Foto dos vidros borofosfatos 0Ba, 5Ba, 7,5Ba e 10Ba.....	39
Figura 26- Foto das fatias de vidros borofosfatos 0Ba, 5Ba, 7,5Ba e 10Ba.....	39
Figura 27- Densidade (ρ) e Volume molar (V_m) das amostras vítreas de borofosfato em função da concentração molar de BaO.	40
Figura 28: Difractogramas de raios-X das amostras de vidro borofosfato dopadas com bário, 0Ba 5Ba, 7,5Ba e 10Ba, antes da imersão em SBF.....	42
Figura 29- FTIR das amostras vítreas de borofosfato 0Ba, 5Ba, 7,5Ba e 10Ba, antes da imersão em SBF.....	43
Figura 30- Deconvolução do espectro FTIR para a amostra 0Ba.	44
Figura 31- Espectro de FTIR deconvoluído da amostra 7,5Ba de vidros borofosfatos	45
Figura 32- Fração de boro tetracoordenado de vidros boratos dopadas com BaO.....	46
Figura 33- Tg, Tx e estabilidade térmica (Tx-Tg) das amostras em função da concentração de BaO.....	47
Figura 34: Radiografia das amostras de vidros borofosfato dopados com BaO, 0Ba, 5Ba, 7,5 Ba e 10Ba e o penetrômetro de alumínio.	49
Figura 35- Níveis de cinza das amostras de Ba em diferentes concentrações.....	49
Figura 36- Gráfico de equivalência de 1 mm de amostra vítrea borofosfato dopada com BaO em diferentes concentrações e mm de alumínio (mm/Al). A linha é um guia para os olhos.....	50
Figura 37- Coeficiente de atenuação de Massa (MAC) em função da energia de fótons (MeV) do concreto e das amostras de vidro borofosfato.....	52
Figura 38- Coeficiente de atenuação de Massa (MAC) nas energias de 60KeV e 100 KeV do concreto e das amostras de vidro borofosfato.	53
Figura 39- Espectros de absorção das amostras vítreas 0Ba;5Ba;7,5Ba e 10Ba.....	54
Figura 40: Medidas de pH para as amostras 0Ba, 5Ba, 7,5Ba e 10Ba, no período de 28 dias. A linha é um guia para os olhos.....	55
Figura 41: Foto da amostra 0Ba antes e depois da imersão em SBF. Da esquerda para a direita, Antes da Imersão, pós imersão por 14 dias, 21dias e 28 dias.	57

Figura 42: Foto da amostra 5Ba antes e depois da imersão em SBF. Da esquerda para a direita, Antes da Imersão, pós imersão por 14 dias, 21dias e 28 dias.	57
Figura 43: Foto da amostra 7,5Ba antes e depois da imersão em SBF. Da esquerda para a direita, Antes da Imersão, pós imersão por 14 dias, 21dias e 28 dias.....	58
Figura 44: Foto da amostra 10Ba antes e depois da imersão em SBF. Da esquerda para a direita, Antes da Imersão, pós imersão por 14 dias, 21dias e 28 dias.	58
Figura 45: Difratomogramas de raios-X das amostras 0Ba 0 dia antes da imersão e 0Ba 14dias, 0Ba 21 dias e 0Ba 28 dias, após a imersão em SBF.	59
Figura 46: Difratomogramas de raios-X das amostras 5Ba 0dia, antes da imersão e 5BaO 14 dias, 5Ba 21 dias e 5Ba 28 dias, após a imersão em SBF.	61
Figura 47: Difratomogramas de raios-X das amostras 7,5Ba 0 dia, antes da imersão, 7,5Ba 14 dias, 7,5BaO 21 dias e 7,5Ba 28 dias após a imersão em SBF.....	62
Figura 48: Difratomogramas de raios-X das amostras 10Ba 0dia, antes da imersão, 10Ba 14 dias, 10Ba 21 dias e 10BaO 28 dias após a imersão em SBF.....	63
Figura 49- Difratomogramas de raios-X comparativo das amostras vitreas 0Ba, 5Ba, 7,5Ba e 10Ba após 28 dias de Imersão.....	63
Figura 50- Espectros FTIR das amostras vítreas de borofosfato 0Ba, 5Ba, 7,5Ba e 10 Ba, após imersão de 0, 14, 21 e 28 dias.	64
Figura 51- Comparativo dos espectros FTIR das amostras vítreas de borofosfato 0Ba, 5Ba 7,5Ba e 10Ba, após 28 dias de imersão em SBF.....	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Concentrações de íons presentes no plasma sanguíneo humano e na solução SBF [12,13].	5
Tabela 2- Composição (% peso (wt) e % molar (mol)) e códigos das amostras sintetizadas.....	18
Tabela 3- Composição (% peso (wt) e % molar (mol) e códigos das amostras sintetizadas).	25
Tabela 4- Temperaturas e parâmetros obtidos por meio do DSC das amostras 0Ba, 5Ba, 7,5Ba e 10Ba.....	48
Tabela 5- Ângulos de hidroxiapatita e fluorapatita localizados pelo software X'Pert HighScore Plus das amostras 0Ba, 5Ba, 7,5Ba e 10Ba.	60
Tabela 6- Atribuições feitas para os espectros de FTIR referente as amostras pós imersão em SBF.	65

LISTA DE ABREVIATURAS

SBF- *Simulated body fluid*

Hap - Hidroxiapatita

Fap - Fluorapatita

DRX- Difração de raios-X

FTIR - Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

DSC - Calorimetria Diferencial de varredura

Tg- Temperaturas de transição vítrea

Tx- Temperatura de cristalização

BaO - Óxido de bário

NBO - Oxigênio não-ligado

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	3
2.1 Biomateriais	3
2.1.1 Hidroxiapatita (HAp).....	4
2.1.2 Fluorapatita (FAp)	4
2.1.3 <i>Simulated Body Fluid</i> (SBF).....	5
2.1.4 Vidros Bioativos	6
2.1.5 Vidros boratos, fosfatos e borofosfatos	8
2.2 Bário	11
2.2.1 Radiopacidade	12
2.2.2 Blindagem de radiação Ionizante	14
CAPÍTULO 3: FASE 1	18
3.1 MATERIAIS E MÉTODOS	18
3.1.1 Materiais	18
3.1.2 Metodologia de síntese das amostras	18
3.1.3 Caracterização	19
3.2 Resultados e discussão	23
CAPÍTULO 4. FASE 2: MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1 Materiais	25
4.2 Metodologia de síntese das amostras	25
4.3 Técnicas para caracterização e estudo dos materiais obtidos	26
4.3.1 Caracterização Estrutural.....	26
4.3.2 Caracterização Vibracional.....	34
4.3.3 Caracterização térmica	37
4.3.4 Bioatividade.....	37
CAPÍTULO 5. FASE 2: RESULTADOS E DISCUSSÃO	39

5.1 Amostras sintetizadas	39
5.2 Resultados das caracterizações das amostras antes da imersão em SBF	40
5.2.1 Densidade Volumétrica (ρ) e Volume molar (V_m)	40
5.2.2 Difração de raios-X (DRX)	42
5.2.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	43
5.2.4 Fração de Boros Tetracoordenados (N_4)	45
5.2.5 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	47
5.2.6 Radiografia	49
5.2.7 Blindagem de Radiação ionizante	52
5.2.8 Coeficiente de absorção óptico.....	54
5.3 Resultados das caracterizações das amostras depois da imersão em SBF	55
5.3.1 Medidas de pH.....	55
5.3.2 Inspeção visual das amostras tratadas em SBF	57
5.3.3 Difração de raios-X (DRX)	59
5.3.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	64
CAPÍTULO 6: CONCLUSÃO	67
REFERÊNCIAS.....	69

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

Os procedimentos de enxerto ósseo são requeridos com frequência em cirurgias bucais, maxilofaciais e ortopédicas. Os vidros bioativos são adequados para esses tipos de aplicações, portanto desperta o interesse de pesquisas nessa área, pois são utilizados como substitutos sintéticos e bioativos que apresentam a capacidade de se ligar aos tecidos vivos com o objetivo de regenerar o tecido ósseo e substituir o tecido ausente, estimulando o processo de regeneração óssea, aumentando a biocompatibilidade entre o biomaterial e o meio hospedeiro [1–4].

O primeiro vidro bioativo aplicado como biomaterial foi descrito no trabalho de Larry Hench com o Bioglass® 45S5[5–7], um vidro silicato bioativo que apresentou uma rápida e estável ligação química, por meio da interação apatítica com o tecido ósseo [7–11]. A verificação experimental da bioatividade de um vidro é realizada medindo a capacidade de deposição de Hidroxiapatita (HAp) quando imerso em uma solução de fluido corporal simulado SBF (*simulated Body Fluid*), de modo, que seja perceptível seu desempenho nas aplicações *in vivo* [12,13].

A finalidade dos biomateriais tem sido substituir de forma parcial ou total os tecidos lesionados; os vidros, em específico, são utilizados para a substituição de tecidos ósseos. Esses materiais têm a cinética da dissolução controlada que se sincroniza com a sequência de alterações celulares ocorridas no reparo da ferida. [14].

Sabe-se que a escolha da composição química tem um papel fundamental nas propriedades dos vidros, como a bioatividade, taxa de degradação, temperatura de transição vítrea, bem como para que apresentem desempenhos biológicos satisfatórios depois de implantados no organismo.

Os vidros bioativos são nomeados, principalmente, quanto ao principal formador de rede. Os vidros boratos têm como principal formador de rede o B_2O_3 , diferente dos silicatos que possui como formador a SiO_2 . A composição do vidro é modificada usando dopantes, podendo alterar as suas propriedades estruturais, térmicas, ópticas, mecânicas e biológicas. Uma propriedade importante para estes materiais é a radiopacidade [15–21].

A radiopacidade é uma propriedade física importante para todos os biomateriais que permite que o mesmo seja distinguido em radiografias de estruturas anatômicas adjacentes, tais como osso e dentes [22,23]. As variações na radiopacidade encontrada nos materiais comerciais estão relacionadas ao tipo e quantidade do agente

radiopacificador adicionado a cada material, como prata, zinco, estrôncio, silício, titânio, alumínio e bário [22,24].

O bário é considerado o radiopacificador mais forte para o enchimento de compósitos, tendo a radiopacidade significativamente maior do que a dentina [25]. A dentina é um tecido mineralizado, avascular, de natureza conjuntiva, sendo composta por 70% mineral, 18% material orgânico e 12% água. [26].

A escolha do dopante e a seleção das concentrações são importantes na resposta das propriedades dos vidros bioativos [27]. No entanto, pouco se sabe do comportamento estrutural e bioativo dos vidros borofosfatos, mediante a presença do dopante BaO, e estudar esta relação torna-se importante para a compreensão da influência de cada componente na base vítrea, o que atualmente é uma lacuna no campo científico.

Pensando nisso, o presente trabalho teve como objetivo realizar a síntese e a caracterização de vidros borofosfatos com substituição do óxido de fosforo e óxido de boro por de óxido de bário, investigando a influência desta substituição nas propriedades físicas, na radiopacidade das amostras, blindagem de radiação ionizante e na bioatividade *in vitro*, com imersão das amostras sintetizadas em SBF.

CAPÍTULO 2: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 BIOMATERIAIS

Desde a antiguidade os seres humanos utilizam biomateriais naturais, na tentativa de recuperar, curar ou repor tecidos lesados por alguma doença. Ao decorrer dos tempos estes materiais foram sofrendo modificações, com o intuito de melhorar e facilitar a sua aplicação, até que no século XX surgiram e começaram a ser empregues os polímeros sintéticos, os cerâmicos e as amálgamas de metais [28].

Um biomaterial é “um material não vivo usado em implantes ou dispositivos médicos, planejado para interagir com sistemas biológicos” [29].

Um biomaterial destinado à substituição de tecidos ósseos deve obedecer a alguns critérios, para manter as suas características intrínsecas e a segurança do organismo do hospedeiro, tais como: [30–32]: biocompatibilidade, para não desencadear reações adversas no meio fisiológico; esterilidade, para evitar o surgimento de infecções; osteocondutividade, para promover a adesão celular e o crescimento ósseo; biodegradabilidade, para uma fácil integração no organismo; propriedades mecânicas apropriadas à funcionalidade para que foram desenvolvidos; ausência de toxicidade; facilidade de manipulação; possibilidade de processamento em larga escala; e densidade semelhante à dos meios fisiológicos. Sendo assim, a substituição do osso envolve a troca da estrutura óssea através da sua reconstituição ou do preenchimento de uma perda de substância óssea. Esta mudança estrutural pretende possibilitar a migração, proliferação e diferenciação das células ósseas e impulsionar a vascularização, usufruindo da resposta natural do organismo face à lesão ou perda de tecido [33].

2.1.1 Hidroxiapatita (HAp)

A hidroxiapatita (HAp) é uma cerâmica bioativa do tipo apatita. A presença da HAp em componentes inorgânicos torna o biomaterial adequado para substituição óssea e também outras aplicações biomédicas, sendo o principal componente do esmalte dentário e ósseo, pois constitui cerca de 70% dos minerais ósseos. Sua composição teórica é de 39,68 % em peso de cálcio (Ca) e 18,45% em peso de fósforo (P), exibe estrutura cristalina hexagonal, espaço de grupo P $6_3/m$, número de espaço de grupo 176 e parâmetros de rede $\alpha=\beta=90^\circ$ e $\gamma=120^\circ$ [34–36].

A HAp sintetizada é muito utilizada como enxertos e revestimentos para possibilitar o crescimento ósseo em implantes protéticos, devido ao fato de apresentar bioatividade, biocompatibilidade e referir-se a um material osteocondutor [37].

2.1.2 Fluorapatita (FAp)

A fluorapatita (FAp) é uma fase de apatita encontrada em dentes e ossos com fórmula $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ [38]. Revestimentos utilizando HAp e FAp associadas têm sido utilizados para induzir a formação e o crescimento de tecido duro [39]. Entretanto, há determinadas diferenças entre HAp e FAp; a HAp tem uma tendência a produzir uma fase amorfa distinta durante processos de alta temperatura [40], a FAp é termicamente mais estável que a hidroxiapatita e forma um revestimento cristalino [41], é mais resistente ao fluido corporal, ou solução de fluido simulado, com pH inferior a 3; isto devido ao formato compacto de sua estrutura de rede [41,42].

2.1.3 *Simulated Body Fluid* (SBF)

O *Simulated Body Fluid* (SBF) é utilizado para a verificação da bioatividade de um material, sendo um meio que se assemelha ao plasma sanguíneo, proposto inicialmente por Kokubo e Takadama. O SBF consiste em uma solução cuja composição química inorgânica e pH são similares ao conferido no plasma sanguíneo estimulando a mudanças estruturais na superfície dos vidros imersos por meio de troca iônica [12,43,44].

Quando os vidros bioativos são inseridos em ambiente fisiológico são capazes de promover a deposição de uma camada de apatita na sua superfície, podendo ser na forma de HAp ou FAp, responsáveis pela união com o tecido hospedeiro [45,46].

A formação de uma camada de Hap ocorre na superfície de um material bioativo após o implante [46]. A camada de Hap irá promover uma ligação forte entre o tecido ósseo e o material que foi implantado. A bioatividade e o tempo para que ocorra interação entre o implante e o tecido ósseo são inversamente proporcionais, ou seja, quanto maior for a bioatividade do material, menor é o tempo de adesão do organismo ao implante [46].

As concentrações iônicas da solução SBF original, proposta por Kokubo e Takadama, podem ser verificadas na Tabela 1.

Tabela 1- Concentrações de íons presentes no plasma sanguíneo humano e na solução *SBF* [12,13].

	Concentração Iônica (mM)							
	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	HCO_3^-	HPO_4^{2-}	SO_4^{2-}
Plasma sanguíneo humano	142,0	5,0	1,5	2,5	103,0	27,0	1,0	0,5
SBF original	142,0	5,0	1,5	2,5	148,8	4,2	1,0	0,5

2.1.4 Vidros Bioativos

Os vidros evoluíram nos últimos 60 anos, de materiais industriais com uma superfície inerte para projetos sofisticados que influenciam a resposta biológica. Entre os distintos biomateriais, os vidros bioativos, alcançaram destaque na área científica devido a sua bioatividade e biodegradação [47].

A finalidade dos biomateriais tem sido substituir parcialmente ou totalmente os tecidos lesionados, os vidros, em específico são utilizados para a substituição de tecidos ou para a regeneração angiogênica, tendo a cinética da dissolução controlada que se sincroniza com a sequência de alterações celulares ocorridas no reparo da ferida. Se as taxas de degradação são muito rápidas, as concentrações iônicas são muito altas para serem eficazes. Se as taxas são lentas, as concentrações são muito baixas para estimular a proliferação celular e a diferenciação [48]. Portanto, exibem grandes diferenças nas taxas de regeneração óssea *in vivo* e extensão da reparação óssea.

Os vidros podem ser classificados em classe A e classe B, dependendo das condições bioativas do material. A bioatividade classe A leva tanto à osteocondução quanto à osteoprodução, como consequência de reações rápidas na superfície do vidro bioativo. As reações superficiais envolvem a dissolução iônica de concentrações críticas de íons solúveis Si, Ca, P, Na e B que dão origem a respostas intracelulares e extracelulares na interface do vidro com seu ambiente fisiológico. A bioatividade classe B ocorre quando apenas a osteocondução está presente; ou seja, a migração óssea ao longo de uma interface, devido a reações de superfície mais lentas, liberação iônica mínima e apenas respostas extracelulares ocorrem na interface [48,49].

Os vidros bioativos que apresentam propriedades aceitáveis para aplicação na substituição óssea se diferem em propriedades apenas com a mudança da composição química e suas respectivas concentrações. Contudo, todos estes vidros, independentemente de suas composições químicas, exibem o fenômeno de bioatividade, que consiste na nucleação de uma camada superficial de hidroxiapatita formada durante a interação do vidro bioativo com o tecido lesionado [50].

O primeiro vidro bioativo aplicado como biomaterial surgiu da pesquisa de Larry Hench, com o Bioglass® 45S5, a princípio baseado no sistema $45\text{SiO}_2-24,5\text{Na}_2\text{O}-24,5\text{CaO}-6,0\text{P}_2\text{O}_5$. Em contato com fluidos corporais ou fluido corporal simulado (SBF), as respectivas concentrações de cálcio e fósforo fazem com que o material, quando degradado, libere íons que formarão hidroxiapatita (HAp) [48,51].

Entretanto, o mecanismo de degradação dos vidros silicatos é lento em razão da formação de uma camada rica em sílica-gel na superfície do vidro, quando em contato com fluidos corpóreos, o que resulta na taxa de conversão em apatita lenta [52].

Diante dessas limitações, outros tipos de vidros bioativos com diferentes composições químicas vêm sendo estudados, entre eles estão os vidros a base de boro e fósforo, tendo como principais formadores B_2O_3 e P_2O_5 .

Os vidros boratos, apresentam velocidade de degradação *in vitro* e *in vivo* mais rápida que os vidros silicatos. Não há formação de camadas de gel para desacelerar o processo de degradação dos materiais por meio da perda de íons provocado por reações com soluções fisiológicas ou iônica quando em soro; lixiviação. Isto torna mais rápida a conversão do material em hidroxiapatita [52,53]. Os vidros borato também exibem efeitos osteogênicos, permitindo a adesão celular (osteoblastos), o crescimento, regeneração e a manutenção dos ossos [54].

Os vidros fosfatos, são quimicamente mais instáveis que os silicatos, favorecendo sua biodegradação[55]. Quando em contato com fluidos biológicos, formam um hidroxicarbonato de apatita similares à hidroxiapatita do tecido ósseo [56], que tem como propósito fatores de crescimento que interatuam com macrófagos [57]. Exibem também potencial de remineralização, pois são capazes de liberar íons necessários para depositar minerais parecidos aos do esmalte dos dentes e, simultaneamente, se difundem através da lesão [58].

2.1.5 Vidros boratos, fosfatos e borofosfatos

Ainda que os vidros possuam um arranjo atômico marcado pela falta de simetria e periodicidade a longo alcance, os átomos que constituem um vidro podem manter uma ordem de curta escala dependente de sua composição. Variações entre óxidos formadores e modificadores atuam na estrutura e polimerização da rede vítrea, afetando diretamente as propriedades do material. A compreensão sobre essas estruturas permite interpretar dados experimentais dos vidros, bem como o aprimoramento de características específicas como solubilidade, liberação iônica e bioatividade [59,60].

O composto trióxido de diboro (B_2O_3) é o principal formador dos vidros boratos; se trata de um formador de vidro básico, com alta força de ligação, pequeno tamanho de cátion, valência +3 e baixo ponto de fusão comparado com a sílica (SiO_2) [60].

Ao propor o primeiro modelo de estrutura dos vidros boratos, Zachariasen explicou que se formavam triângulos equiláteros de BO_3 , formados pelos oxigênios nos vértices e no mesmo plano o boro ocupando o centro, interligados entre si e distribuídos aleatoriamente na matriz vítrea por meio dos vértices (oxigênios ligados) formando anéis boroxol (exibido na Figura 1) e o menor dos anéis é formado por 8 átomos [61]. Posteriormente, Jan Krogh-Moe aprimorou o modelo de Zachariasen para a estrutura desses vidros mostrando que as unidades de BO_3 e BO_4 formam grupos estruturais bem definidos, similares aos agrupamentos estruturais vistos em compostos cristalinos [62].

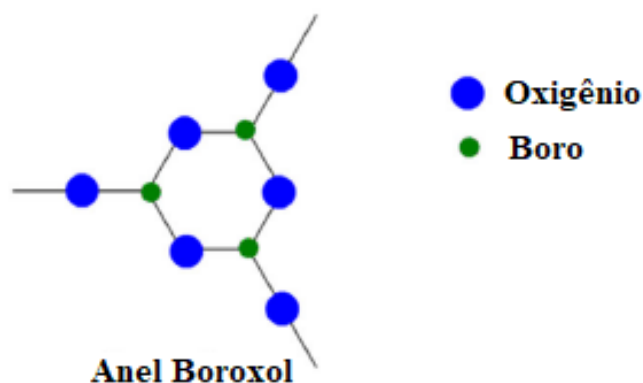


Figura 1- Representação da estrutura vítrea do B_2O_3 , anel boroxol. **Fonte:** Adaptado de Stanić [63].

Ao adicionar óxidos modificadores na rede vítrea dos boratos, tais como óxidos alcalinos-terrosos e óxidos alcalinos, ocorre a quebra dos anéis boroxol e conversão de unidades tricoordenadas BO_3 (consideradas de menor condutividade), por unidades tetracoordenadas BO_4 (maior condutividade), sem oxigênios não ligados (NBO). Essa alteração poderá aumentar a conectividade de rede, provocando assim modificações nas

propriedades do vidro borato como: aumento da T_g e diminuição do coeficiente de expansão térmica [59].

Nos vidros boratos a modificação na conectividade de rede não ocorre de forma sempre crescente. Quando a conectividade atinge um ponto máximo (saturação), ela diminui após novas adições de modificadores, dando origem à anomalia de borato. Este máximo de unidade tetracoordenadas do boro ocorre em torno de 35-40 mol% [64,65]. Krogh-Moe, investigando vidros boratos por espectroscopia no infravermelho, postulou uma regra geral para identificar os grupos estruturais nestes compostos [62].

A adição de óxidos alcalinos na cadeia de boratos diminui sua viscosidade provocando uma anomalia, ou seja, uma mudança gradual do número de coordenação de BO_4 para BO_3 . Geralmente, as mudanças nas propriedades que resultam na formação de oxigênios não ligantes são diretamente opostas às mudanças nas propriedades causadas por um aumento na coordenação do boro. Esse fenômeno é conhecido como anomalia do boro [62].

Vidros boratos são compostos por agrupamentos estruturais, como os grupos exibidos na Figura 2: ortoborato, piroborato, anel boroxol, metaborato, triborato, tetraboratos, pentaborato e dipentaborato.

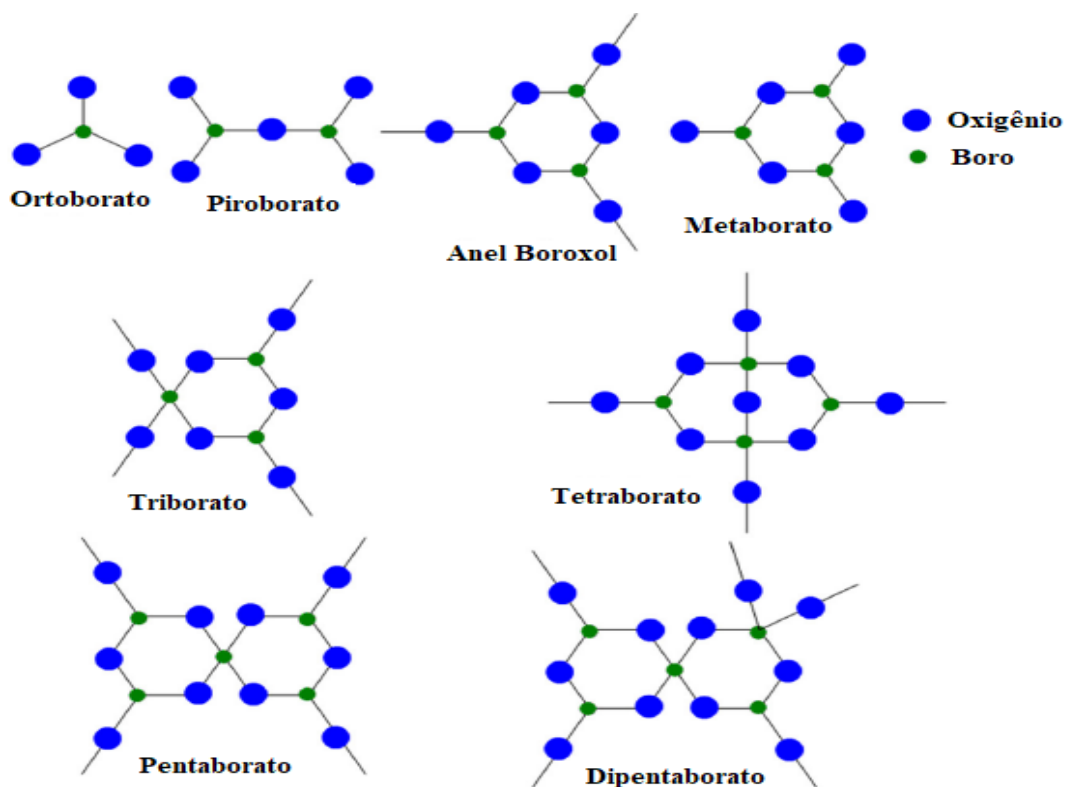


Figura 2- Representação das estruturas de vidros boratos. **Fonte:** Adaptado de Stanić [63].

Os vidros fosfatos têm atraído atenção devido ao seu potencial para aplicação, nas áreas de óptica [66] e em pesquisas de biomateriais. O pentóxido de fósforo (P_2O_5) é formador vítreo, embora o P_2O_5 sozinho seja relativamente higroscópico, sua adição apresenta um profundo efeito estrutural, particularmente em altas concentrações (a partir de 30-40 % em mol) [67]. Os vidros fosfatos apresentam baixa temperatura de transição vítrea e alto coeficiente de expansão térmica quando se é feito um comparativo com os vidros silicatos ou boratos [68].

Os fosfatos exibem quatro possíveis tipos de estruturas tetraédricas que podem ser consideradas de acordo com o número de oxigênios ligados e não ligados, descritas por meio da terminologia Q^n , em que “n” representa o número de oxigênios ligantes do tetraedro (Figura 3) [69].

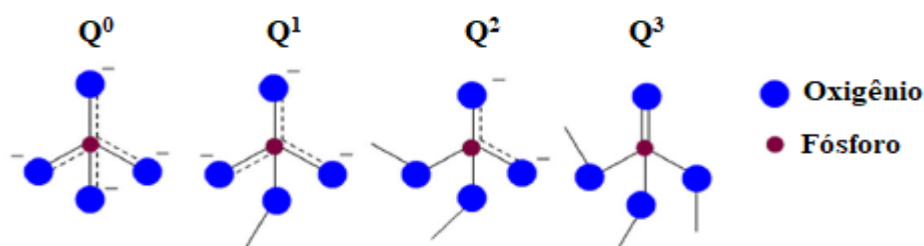


Figura 3- Grupos estruturais possíveis em vidros fosfatos. **Fonte:** Adaptado de Stanić [63]

Vidros fosfatos puros apresentam puramente espécies Q^3 na organização da rede vítrea. Entretanto, quando adicionados modificadores nestes vidros, sua estrutura tetraédrica é afetada, havendo uma conversão, reduzindo o número de oxigênios ligantes do íon fosfato na ordem: $Q^3 \rightarrow Q^2 \rightarrow Q^1 \rightarrow Q^0$ [70]. Este comportamento determina que a adição de modificadores causa quebra da rede fosfato (despolimerização), reduzindo assim sua conectividade de rede [63].

Nesse contexto, ao adicionar o boro a uma rede de fosfato, obtém-se melhorias significativas quanto à estabilidade química, propriedades térmicas e mecânicas do vidro fosfato puro. Quando realizada essa junção de B_2O_3 e P_2O_5 , é obtido o vidro borofosfato, que pela conexão com os grupos boratos formam ligações P-O-B, deixando de ser apenas ligações P-O-P entre grupos fosfato [69,71]. Os vidros borofosfatos têm potencial para aplicações biomédicas [72], podendo ser sintetizado para se dissolver a uma taxa controlável ao longo do tempo em fluidos fisiológicos, sendo lentamente substituídos por tecidos regenerados [73–75]. Assim, sendo capazes de serem utilizados como implantes temporários degradáveis, a fim de promover a cura ou o crescimento do tecido circundante e evitar uma cirurgia secundária para a remoção do implante [76].

2.2 BÁRIO

O bário é um dos metais alcalino-terrosos que pode ser encontrado no corpo humano em diversos locais, entre eles: tecido ósseo e dentes. O desenvolvimento de bário no osso de roedores também é relatado, sendo fundamental para a sua calcificação [77]. Óxidos de metais pesados, como o BaO, atuam como um modificador de rede apropriado, que pode melhorar o comportamento biativo de um sistema vítreo. O BaO é adicionado à rede vítrea frequentemente devido à sua capacidade evidenciada de aumentar a densidade e resistência total à flexão nas amostras dos vidros. Esta propriedade característica torna o BaO uma boa escolha para aplicações médicas e odontológicas [78].

O uso de bário como agentes de radiocontraste tem se destacado, pois, em tecido muscular liso, o bário se contrasta de forma mais intensa dependendo da concentração [77]. Também é considerado um excelente radiopacificador para a formação de compósitos, já que a radiopacidade é significativamente maior do que a da dentina, conforme é recomendado pela *International Standards Organization (ISO)*[79]. O BaO já foi utilizado em diversos materiais da área biomédica para esse fim, conferindo melhor radiopacidade ao material sem alterar suas características de biocompatibilidade e bioatividade [80,81].

Os vidros de óxidos de metais pesados têm sido comparados com vidros usados comercialmente e, até mesmo, com o concreto. A adição de óxidos específicos, como BaO, tem aumentado a eficiência destes vidros para a blindagem de radiação [82]. Com essas qualidades, um sistema vítreo com BaO em sua composição é um candidato proeminente para aplicação comercial nas áreas que envolvem o uso de radiação ionizante, atuando como blindagem, sendo alternativa viável e econômica. A proteção contra radiação torna-se complacente ao meio ambiente, já que são materiais de composições não tóxicas e livres de chumbo [6].

2.2.1 Radiopacidade

Os materiais vítreos têm um histórico de utilização como material clínico, principalmente em odontologia e ortopedia onde conferiram radiopacidade a uma variedade de materiais médicos [83]. A radiopacidade é uma característica essencial dos bioativos, que permite fácil acompanhamento do paciente tratado sob controle radiográfico [84]. A capacidade de criar imagens de implantes médicos radiopacos *in vivo* com a radiografia de raios-X permite maior facilidade para que os médicos monitorem de forma conveniente, econômica e não invasiva ao desempenho do implante, cicatrização e regeneração de feridas [85].

Na contemporaneidade, os dois elementos mais favoráveis para conferirem radiopacidade em compósitos são bário (número atômico 56) e estrôncio (número atômico 38) pertencente ao grupo II da tabela periódica [86], o óxido de zinco (número atômico 30) também pode ser utilizado para conferir radiopacidade ao material em que for adicionado. Entretanto, o bário tem uma radiopacidade intrínseca mais alta do que o estrôncio e o zinco. Esses elementos são incorporados como óxidos ou carbonatos, modificando assim a radiopacidade e outras propriedades do composto resultante [87].

Um certo nível de radiopacidade é necessária para uma distinção clara entre o material e os tecidos circundantes [83]. Segundo CHACKO et al., 2014 e YANG et al., 2008, a radiopacidade do material deve ser avaliada para que se possa realizar a correta distinção entre o implante e o tecido ósseo adjacente [85,88]. Para o aumento da radiopacidade faz-se necessário a incorporação de outros agentes com características químicas capazes de elevar a densidade elétrica do material e conseqüentemente elevar a sensibilidade aos raios-X, como o bário [80,81].

A (ISO) estabelece padrões para a radiopacidade de materiais odontológicos. A radiopacidade de um material deve ser igual ou maior que a do Al, visto que a radiopacidade da dentina é aproximadamente equivalente à uma peça de Al de mesma espessura, e o esmalte tem aproximadamente o dobro da radiopacidade do Al de mesma espessura [79]. Para que essa comparação seja possível, um penetrômetro de alumínio (Figura 4) é utilizado como material de referência para a medição da densidade óssea relativa e na verificação de radiopacidade de materiais médicos e odontológicos [89,90]. Isto possibilita a conversão dos valores dos *pixels* em milímetros equivalentes de alumínio (mmEq/Al) [91].

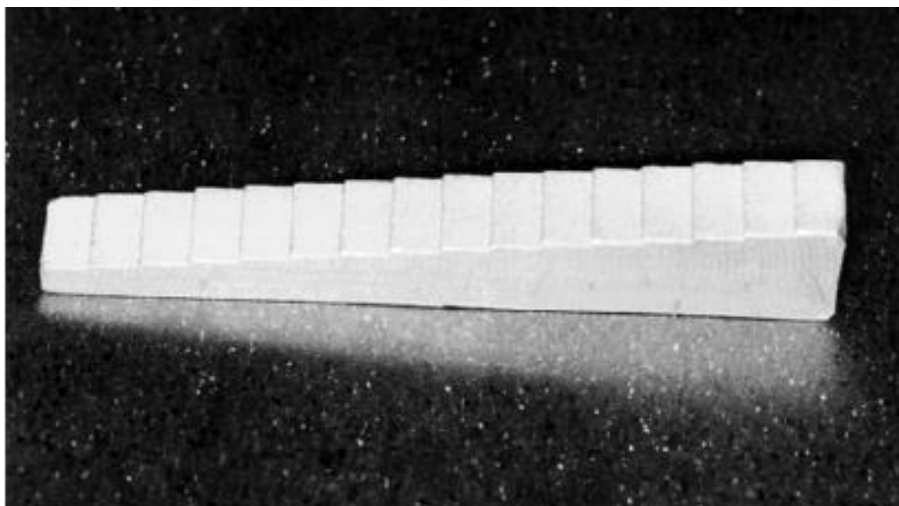


Figura 4- Penetrômetro de Alumínio constituído por 16 degraus, com 0,3mm de espessura entre cada um deles. **Fonte:** Adaptado de Berti, Soraya de Azambuja et al. (2006) [92].

O penetrômetro é utilizado em diversos estudos como um material de referência para mensurar a radiopacidade de materiais. Estudos relevantes exibem a utilização desse material de referência: a pesquisa de Zlataric, utilizou um penetrômetro de cobre, construído por 5 degraus, com 0,1mm de espessura entre cada um deles [93]. Sendo propulsor para outros estudos, que utilizaram penetrômetro de alumínio, mas partindo da mesma ideia de Zlataric.

Os estudos de Southard et al.,[94]; Rawlinson et al., [95]; Almeida et al.,[96], destacam a importância da utilização do penetrômetro de alumínio como material de referência para a medição da densidade óssea relativa, que possibilita a conversão dos respectivos valores de pixels em mmEq/Al. Em adição, Carvalho-Junior et al., [89]; Gu et al.,[90], afirmam que a utilização do penetrômetro é um método simples com aplicações clínicas, podendo ser referência na verificação de radiopacidade de materiais odontológicos.

2.2.2 Blindagem de radiação Ionizante

A eficiência da blindagem das radiações ionizantes está sendo estudadas em muitas pesquisas, tais como: exploração espacial, pesquisa nuclear e novas tecnologias para aplicação na medicina e odontologia. A exposição a radiações ionizantes pode descarregar elétrons dos tecidos humanos, provocar alteração celular ou no próprio tecido a longo prazo [97]. Portanto, deve ser evitada a exposição direta ou indireta por pacientes e profissionais da saúde [98,99].

A exposição à radiação por um longo período, mesmo que em pequenas doses, aumenta a chances de câncer de exposição repetida à radiação. Já a doença de pele relacionada à radiação decorre da exposição por curto período de tempo em grande quantidade [100].

São necessárias três medidas preventivas contra as fontes de radiação: tempo, distância e blindagem. Existem dois tipos de blindagem para evitar o uso direto de radiações ionizantes: blindagem pessoal e blindagem estrutural [101].

Para a blindagem estrutural os materiais mais utilizados para melhoria da proteção contra a radiação em instalações eram concretos e chumbo. Entretanto, esses materiais começaram apresentar problemas mecânicos e ambientais. O concreto, por ser suscetível a rachaduras após grandes períodos de exposição à radiação, não é transparente, de difícil transporte e perda da densidade. O chumbo é tendente a rachaduras devido ao contato prolongado com as condições climáticas externas [82,102].

Mediante a esses problemas foi necessário encontrar um material alternativo para aplicação de blindagem contra radiação. Foi quando os vidros ganharam notoriedade no campo da blindagem de radiação por conta de suas características: custo benefício, alta estabilidade, produção simples, fácil limpeza, penetração de luz visível para bloquear a radiação prejudicial e possuem obstrução de erosão [103,104].

Existem várias publicações em que foram discutidas acerca da propriedade de blindagem de vidros boratos [105,106] e fosfatos [107,108]. Em particular os vidros dopados com óxido de metal pesado como BaO, ZnO e PbO, exibem capacidade de blindagem potenciais. Podem ser utilizados para blindagem de sala de raios-X, laboratórios, portas de alta transparência e recipiente de armazenamento de lixo nuclear, da mesma maneira, para o tratamento razoável dos feixes perigosos é essencial ter sobre o parâmetro de interação de fótons [109].

Os vidros dopados com BaO destacam-se quanto a blindagem de radiação ionizante. No estudo realizado por Aloraini *et al.* [110], com os dados de densidade e composição química retirados de um estudo realizado por Haily *et al.* [111]. A composição química das amostras é $(20-x) K_2O-xBaO-30TiO_2-50P_2O_5$ ($x= 0; 5; 10; 15$ e 20 em mol%). O total de cinco amostras são codificadas como KBTP0, KBTP5, KBTP10, KBTP15 e KBTP20, em função da quantidade em mol% de BaO presente nos vidros [119].

As características de blindagem de radiação gama foram estudados usando o programa Phy-X/PSD [112]. Neste trabalho os autores analisaram os valores de MAC (coeficiente de atenuação de massa) na faixa de 0,0395 MeV e 0,411 MeV (baixas energias). A Figura 5 apresenta os valores de MAC versus energia. Levando em consideração que os valores de máximos de MAC podem ser encontrados na menor energia testada, enquanto os valores mínimos ocorrem na maior energia testada, mostrando a tendencia inversa entre MAC e energia [110].

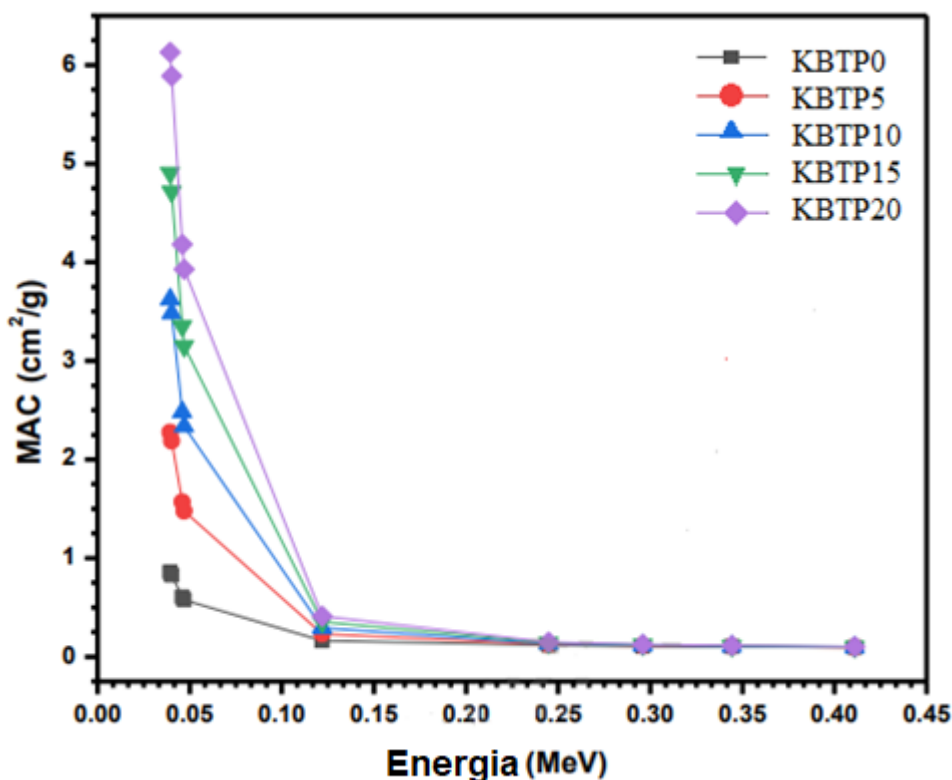


Figura 5- MAC versus Energia (MeV) das amostras vitreas KBTP0, KBTP5, KBTP10, KBTP15 e KBTP20. **Fonte:** Adaptado de Aloraini (2021) [110].

A Figura 5 também exibe os resultados para a amostra de vidro KBTP20 que exibe o maior MAC em todas as energias, seguida pelos vidros KBTP15, KBTP10, KBTP5 e

KBTP0. Essa ordem é vista na menor energia testada, na qual os valores MAC são iguais a 0,857, 2,275, 3,624, 4,907 e 6,130 cm^2/g para KBTP0, KBTP5, KBTP10, KBTP15 e KBT20, respectivamente [110].

Neste sentido, o aumento da concentração de BaO melhora a aptidão de atenuação dos vidros, o que é causado pelo maior número atômico do Ba em relação ao K. A amostra KBTP20 possui a maior concentração de BaO em sua composição, esta amostra tem o maior MAC em todas as energias. No entanto, nota-se que os valores de MAC diminuem à medida que a energia aumenta. No momento em que a energia atinge 0,411MeV a diferença entre o MAC de KBTP20 e KBTP0 é igual a 0,007 cm^2/g . Isto significa que o vidro KBTP20 só tem vantagem sobre os demais em energias muito baixas [110].

No trabalho elaborado por Singh *et al.* [78] foi estudado o sistema vítreo bioativo $20\text{SiO}_2-7,5\text{Na}_2\text{O}-7,5\text{K}_2\text{O}-(65-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{BaO}$ (onde $x=2,5, 5,0, 7,5$ e 10% em mol), o material foi obtido por meio de fusão/resfriamento e as amostras foram denominadas como GB1, GB2, GB3 e GB4, respectivamente.

Os valores teóricos obtidos do coeficiente de atenuação de massa (MAC) das amostras foram obtidos através dos softwares WinXCom [113] e Phy-X/PSD [112], utilizando os dados de densidade das amostras e a composição química, na faixa de energia 1 KeV a 100GeV. O MAC mede a probabilidade de interação de fótons incidentes (dispersos/ absorvidos) dentro da densidade do material [114]. Os resultados estão sendo exibidos na Figura 6 [78].

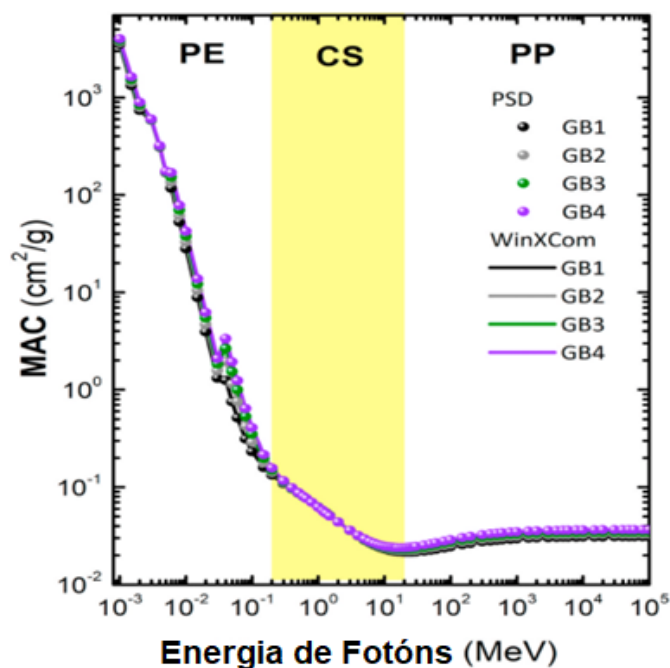


Figura 6- Variação do coeficiente de atenuação de massa (MAC) com a energia do fóton para amostras de vidro GB1-GB4 computadas usando PSD e WinXCom de software. **Fonte:** Singh *et al.* [78].

Na Figura 6, podemos observar na cauda inferior do fóton de energia (~ 1 KeV), os valores de MAC são maiores, porém, houve uma abrupta queda depois devido à dominância da absorção fotoelétrica (PE) ao processar até 100KeV, o qual a seção transversal varia. Portanto, os valores do processamento PE da seção transversal são inversamente proporcionais à energia do fóton incidente.

O pico evidenciado em ~ 40 keV é devido à borda de absorção de K do bário em 37,44 keV. Quando a energia ultrapassa de 100 KeV, o processo de espalhamento Compton (CS) inicia-se dominante para o qual a seção transversal varia em comparação a energia inicial de fótons. Podemos observar que em 511 KeV as amostras GB1, GB2, GB3 e GB4, apresentaram os seguintes MAC: 0,0859 cm²/g, 0,863 cm²/g, 0,0866 cm²/g, 0,0869 cm²/g, respectivamente. O aumento no MAC acontece devido ao aumento no teor de bário nas amostras vítreas [78].

Os estudos anteriores comprovam que o BaO é favorável ao aumento do coeficiente de MAC, melhorando a blindagem de radiação ionizante desses materiais.

CAPÍTULO 3: FASE 1

Na primeira fase foram preparadas três amostras para a escolha do material que seria utilizado nesse trabalho, com o intuito de analisar a radiopacidade de cada uma das amostras através de uma radiografia e realizando a comparação dos tons de cinza.

3.1 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1.1 Materiais

Os reagentes utilizados para a síntese das amostras foram: trióxido de boro (B_2O_3), pentóxido de fósforo (P_2O_5), óxido de sódio (Na_2O), fluoreto de cálcio (CaF_2), óxido de zinco (ZnO) e carbonato de bário ($BaCO_3$) todos da marca Sigma-Aldrich com grau de pureza (99%-99,99%).

3.1.2 Metodologia de síntese das amostras

Para esta fase, foram preparadas amostras de vidro contendo óxido de bário (BaO) e óxido de zinco (ZnO). A codificação dos vidros e suas composições em % molar (mol) e % peso (wt) estão descritas na Tabela 2.

Tabela 2- Composição (% peso (wt) e % molar (mol)) e códigos das amostras sintetizadas.

Amostras	B_2O_3 (%)		P_2O_5 (%)		CaF_2 (%)		BaO(%)		Na_2O (%)		ZnO(%)	
	mol	wt	mol	wt	mol	wt	mol	wt	mol	wt	mol	wt
Base	40	31,847	25	40,582	15	13,392	-	-	20	14,176	-	-
10Ba	35	26,429	20	30,791	15	12,782	10	16,631	20	13,445	-	-
10Zn	35	28,666	20	33,397	15	13,777	-	-	20	14,583	10	9,575

Primeiramente, realizou-se a pesagem dos componentes em uma balança analítica, modelo AUW220D da SHIMADZU. Logo em seguida, o $BaCO_3$ foi colocado em um cadinho de platina e levado a um forno de atmosfera a ar da marca JUNG a 900 °C para a realização da calcinação, processo esse que consiste na perda de gás carbônico (CO_2) e obtenção de óxido de bário (BaO). Após esse processo, o BaO foi adicionado aos outros componentes e misturados em um almofariz de ágata. Depois, essa massa homogeneizada foi transferida para um cadinho de platina e levada ao forno para que ocorresse a fusão da mistura.

A massa fundida foi vertida em um molde de aço inoxidável aquecido previamente a uma temperatura abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g) 450°C . Após esse processo, realizou-se o tratamento térmico na amostra, por 4 horas, para a redução de tensões causadas por choque térmico. As temperaturas de fusão (1150°C) e tratamento térmico (480°C) das amostras são iguais para todas. Depois de sintetizados, os vidros foram cortados em uma cortadeira com serra diamantada e então polidos para serem caracterizados. Todo o processo foi repetido para sintetizar a amostra vítrea com o dopante Óxido de Zinco (Zn).

Os vidros do sistema borofosfato foram sintetizados no Laboratório de Preparação de Materiais Vítreos (LPMV), sediado na Unidade de Preparação de Caracterização de Materiais, UPCM (UFMA, Unidade Avançada Bom Jesus).

3.1.3 Caracterização

As amostras foram caracterizadas por meio de Radiografia digital, realizada na Clínica de Imagens- Imagem Oral, pela dentista Tatiana Mesquita. As três amostras com espessura média de $0,838\text{mm}$ foram postas em uma placa de fósforo intraoral de tamanho 2+ ($3,00 \times 4,00\text{cm}$) que está sendo exibido na Figura 7 e Figura 8 para radiografia digital.



Figura 7- Placa de fósforo intraoral de tamanho 2+.



Figura 8- Placa de fósforo intraoral do tamanho 2+ e Equipamento Radiográfico, CS 2200 da marca Carestream.

A fim de analisar a radiopacidade das amostras utilizou-se o aparelho de Raio-X CS 2200 da marca Carestream (Figura 8 e Figura 9), que foi regulado para emitir radiação com 60 KVp e 7 mA. À distância foco-objeto, que o separa das amostras a serem radiografadas, foi de 10 cm, sendo o tempo de exposição 0,198 segundos.



Figura 9- Ajustes do Equipamento Radiográfico, CS 2200 da marca Carestream.

Depois de radiografada, a placa de fósforo foi inserida no cassete (Figura 10), sendo possível inseri-la diretamente na estação de tratamento da marca Dürr Dental, modelo VistaScan Perio Plus (Figura 11), onde as imagens foram digitalizadas.



Figura 10- Cassete contendo filme radiográfico.



Figura 11- Estação de tratamento da marca Dürr Dental, modelo VistaScan Perio Plus.

A radiografia digital foi analisada por meio de ferramenta histograma, do programa *Adobe Photoshop CS6* (Figura 12). Inicialmente essa imagem foi manipulada

com o uso da função automática de alteração de brilho e contraste, em seguida, foram selecionadas áreas de 100x100 pixels, para a realização das medidas das amostras.

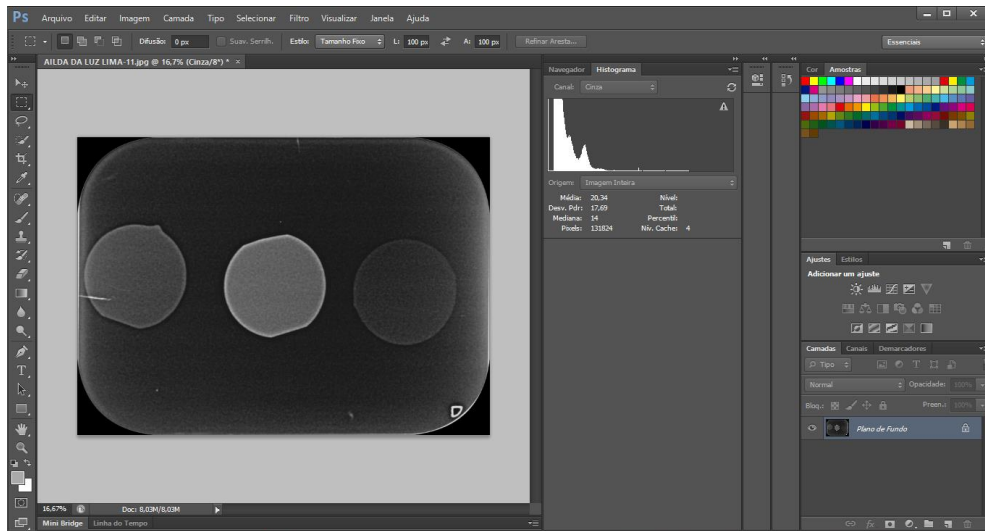


Figura 12- Ferramenta histograma do programa Adobe Photoshop CS6.

Este tipo de análise determina níveis de cinza de 0 a 256, com tons intermediários, em que os extremos 0 é a cor preta e 256 é a cor branca. De modo que, quanto maior o valor encontrado, maior a radiopacidade do material estudado [115].

3.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No primeiro momento analisamos na radiografia (Figura 13) os níveis de cinza, para determinar qual amostra é mais radiopaca. Na radiografia apresentada na Figura 13, as amostras vítreas de borofosfato estão na respectiva ordem: 10Zn, 10Ba e a Base.

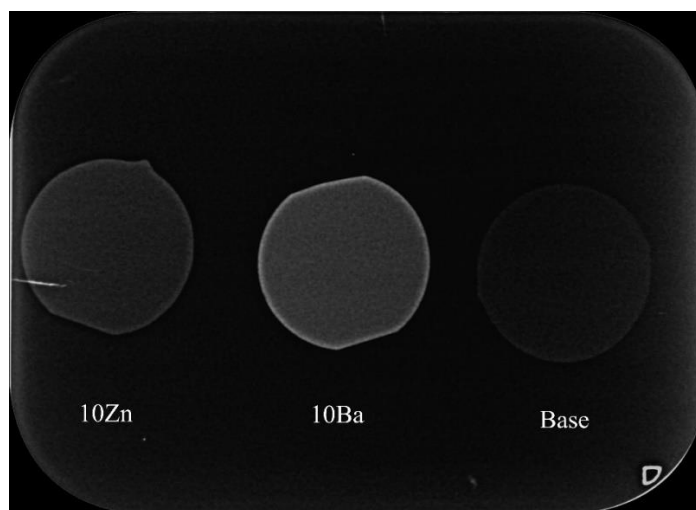


Figura 13- Radiografia das amostras de vidro borofosfato Base, dopada Zn, dopada com Ba.

Após tratamento de imagem e utilização da ferramenta histograma, foi possível mensurar os níveis de cinza das amostras para verificação de qual amostra é a mais radiopaca. No gráfico da Figura 14, são exibidos os níveis de cinza das amostras radiografadas, 14,73 para base, 33,47 para a 10Zn e 51,42 10Ba.

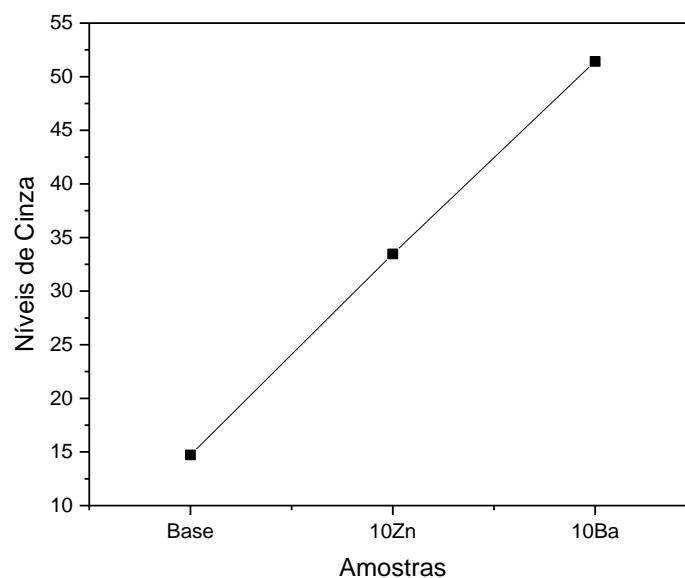


Figura 14- Níveis de cinza das amostras de vidros borofosfato Base, 10Zn e 10Ba.

Portanto, é possível notar que a amostra 10Ba mostrou-se mais radiopaca, como já era esperado pois tem o número atômico 56. Uma vez que a amostra 10Ba apresentou resultado mais satisfatório do que a 10Zn, o óxido de bário foi escolhido para ser utilizado como dopante dos vidros borofosfatos na segunda fase deste trabalho.

CAPÍTULO 4. FASE 2: MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta fase do trabalho apresentaremos as etapas de preparação, caracterização e resultados para a série de amostras preparadas com BaO.

4.1 Materiais

Os reagentes utilizados para a síntese das amostras foram: trióxido de boro (B_2O_3), pentóxido de fósforo (P_2O_5), fluoreto de cálcio (CaF_2) carbonato de cálcio ($CaCO_3$), óxido de sódio (Na_2O) e carbonato de bário ($BaCO_3$) todos da marca Sigma-Aldrich com grau de pureza de 99-99,99%.

4.2 Metodologia de síntese das amostras

As composições dessas amostras, conforme o sistema vítreo sistema ($40 - x/2)B_2O_3 - (25 - x/2)P_2O_5 - 7CaF_2 - 20Na_2O - 8CaO - xBaO$ ($x=0; 5; 7,5$ e 10 % em mol), estão descritas na Tabela 3.

Tabela 3- Composição (% peso (wt) e % molar (mol) e códigos das amostras sintetizadas).

Amostras	B_2O_3 (%)		P_2O_5 (%)		CaF_2 (%)		CaO		Na_2O (%)		BaO(%)	
	Mol	wt	Mol	wt	mol	wt	mol	wt	mol	wt	mol	Wt
0Ba	40	32,501	25	41,416	7	6,378	8	5,236	20	14,467	-	-
5Ba	37,5	29,647	22,5	36,268	7	6,206	8	5,094	20	14,077	5	8,706
7,5Ba	36,25	28,277	21,25	33,796	7	6,123	8	5,026	20	13,889	7,5	12,885
10Ba	35	26,943	20	31,390	7	6,042	8	4,960	20	13,707	10	16,954

Em relação aos vidros sintetizados na fase 1, o CaF_2 foi parcialmente substituído pelo CaO na matriz vítrea com o intuito de melhorar a bioatividade dos vidros biativos sintetizados.

Primeiramente, realizou-se a pesagem dos componentes em uma balança analítica, modelo AUW220D da SHIMADZU. Logo em seguida, o $CaCO_3$ foi colocado em um cadinho de platina e levado a um forno de atmosfera a ar da marca JUNG a $900\text{ }^\circ\text{C}$ para a realização da calcinação, processo esse que consiste na perda de gás carbônico (CO_2) e obtenção de óxido de cálcio (CaO). Após esse processo, o CaO foi adicionado aos outros componentes e misturados em um almofariz de ágata. Depois, essa massa homogeneizada

foi transferida para um cadinho de platina e levada ao forno para que ocorresse a fusão da mistura. A massa fundida passou por todo o processo descrito no item 3.1.2.

Depois de sintetizadas, as amostras foram fatiadas em uma cortadeira de disco diamantado com espessuras de 1,2 mm e polidas com uma lixa de granulometria n°600 no intuito de promover ranhuras em suas faces, para serem caracterizados por DRX, radiografia, densidade volumétrica e volume molar e para a imersão em SBF. Nas caracterizações FTIR, DSC os vidros foram pulverizados e utilizados em pó.

4.3 Técnicas para caracterização e estudo dos materiais obtidos

As técnicas de caracterização das amostras foram realizadas em duas etapas. Na primeira etapa (antes da imersão em SBF) as amostras sintetizadas foram caracterizadas estruturalmente por meio de verificações de: densidade volumétrica (ρ) e volume molar (V_m), difração de raios-X (DRX), radiografia (raio-X), blindagem de radiação ionizante, análise vibracional por meio de verificações de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR); caracterizadas termicamente por meio de calorimetria diferencial de varredura (DSC).

Na segunda etapa (após a imersão das amostras em SBF), foram realizadas medidas de DRX, FTIR, com o objetivo de avaliar o crescimento de apatita na superfície das amostras imersas. Foram realizadas medidas de pH da solução SBF durante o período de imersão das amostras de vidro borofosfato dopadas com BaO.

4.3.1 Caracterização Estrutural

5.3.1.1 Densidade Volumétrica (ρ) e Volume molar (V_m)

A densidade dos sólidos é uma das propriedades físicas mais simples de serem mensuradas, através desse parâmetro físico é possível obter dados a respeito da estrutura do material [116]. A densidade dos vidros pode ser alterada de acordo com a sua composição, é aplicada para examinar alterações estruturais derivadas da adição ou substituição de dopantes.

A variação no volume molar, por sua vez, indica mudanças estruturais que podem ocorrer através de um processo de formação ou modificação na rede vítrea, a qual está ligado à distribuição espacial dos íons pertencentes à estrutura dos vidros [117].

Neste trabalho, foram realizadas as medidas de densidade e volume molar baseadas no princípio de Arquimedes [118]. Para isso, são realizadas as medidas de massa das amostras em ar (mc) e, posteriormente, feitas as medidas da massa das amostras imersas em água (mL).

Pelo método empregado, a equação 1 é utilizada na determinação do parâmetro de densidade dos vidros. O valor a ser considerado para densidade da água (ρ_L) é de $0,99707\text{g/cm}^3$ a $25\text{ }^\circ\text{C}$ [59].

$$\rho = \left(\frac{mc}{mc - mL} \right) \rho_L \quad (1)$$

Em seguida utiliza-se o resultado de densidade (ρ) de cada amostra para calcular o volume molar (Vm) dos vidros borofosfatos. Para determinação dos valores de volume molar, utiliza-se a equação 2, que é a divisão entre massa molecular da amostra (M) e a densidade (obtida pela equação 1).

$$Vm = \frac{M}{\rho} \quad (2)$$

As medidas de densidade das amostras foram realizadas do Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica (LEOF) da UPCM (UFMA, Unidade Avançada Bom Jesus), com utilização de balança analítica (Modelo *AUW220D* da marca *SHIMADZU*) com precisão de $0,01\text{ mg}$.

5.3.1.2 Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X (DRX) é uma técnica de caracterização microestrutural utilizada para a detecção de fases cristalinas de materiais [119]. Por apresentarem desordenamento atômico de longo alcance em sua estrutura, todos os vidros são caracterizados como sólidos amorfos [120]. Portanto, os padrões de DRX desses materiais exibem bandas largas e de baixo ângulo. Nos materiais cristalinos, como por exemplo a HAp, o arranjo dos átomos ocorre de forma regular, obedecendo à determinada orientação no retículo cristalino. Assim, seus difratogramas apresentam picos de difração estreitos e intensos [121] Quando um feixe de raios-X incide sobre uma amostra, ele pode sofrer espalhamento elástico sem que ocorra perda ou dispersão de energia dos elétrons. Nesse caso, quando um fóton colide com um elétron, sua trajetória é alterada, entretanto, a energia e a fase do fóton incidente são mantidas [25]. Um material que possui estrutura

cristalina apresenta espaçamento atômico da ordem do comprimento de onda dos raios-X incidentes[122].

A condição necessária para que haja difração (interferência construtiva) é expressa pela condição conhecida como Lei de Bragg (Figura 15) [119,123]. Equação essa que estabelece; que as ondas incidentes são refletidas especularmente (o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão) por planos paralelos de átomos no interior do cristal, sendo que cada plano reflete somente uma pequena fração dessa radiação, conforme a figura 12. Nesse caso a Lei de Bragg é realizada quando os raios são espalhados em fase ocasionando interferência construtiva (fenômeno da difração). Os planos de rede são afastados por uma distância interplanar d . A diferença de caminho entre os feixes incidentes e difratados é $2d \sin \theta$ sendo θ o ângulo medido a partir do plano de átomos [124]. A interferência construtiva da radiação vinda de planos contínuos ocorre quando a diferença de caminho for igual a um número inteiro de comprimentos de onda (λ), escrita como:

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (3)$$

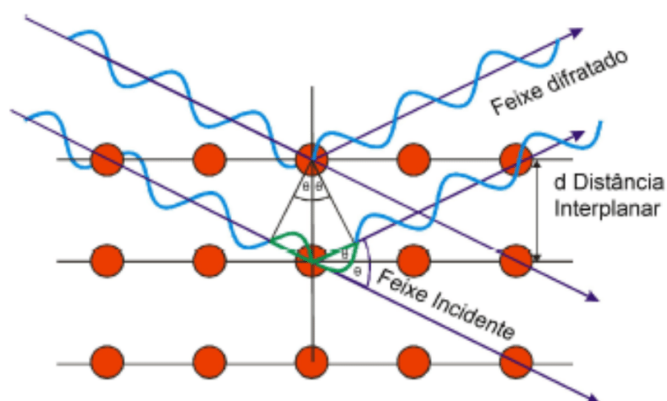


Figura 15-Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios-X (lei de Bragg). **Fonte:** Adaptado de Callister (2016),[120].

A análise de Difração de raios-X foi utilizada em dois momentos deste trabalho: antes e depois da imersão das amostras em SBF. Antes, para comprovar a natureza amorfa das amostras; depois, para verificar o crescimento de uma camada de apatita em sua superfície, após sua imersão em SBF. Neste trabalho, a difração de raios-X, foi realizada no Laboratório de Difração de raios-X (LDRX), da Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais (UPCM), utilizando o equipamento Empryan da marca

Panalytical (Figura 16) com varredura angular entre 10 e 60° (2 θ), com passo de 0,02 em 2 segundos.



Figura 16: Difratorômetro Modelo Empyrean da PANalytical (LDRX - UFMA).

5.3.1.3 Radiografia

Radiografia é a técnica de exame de imagem não-invasivo, que funciona usando radiação em baixas doses para identificar alterações na estrutura de ossos e de órgãos. Raios-X são radiações eletromagnéticas de comprimento de onda (λ) entre 0,1 a 100 Å (1Å = 10⁻¹⁰ m), produzidas pela desaceleração de elétrons de alta energia e/ou transições de elétrons nas órbitas mais internas dos átomos. Apresentam as seguintes propriedades [125]:

- a) Propagam-se com a velocidade da luz, sem transferência de massa e em linha reta.
- b) Não são afetados por campos elétricos ou magnéticos.
- c) Podem causar mudanças genéticas, matar e/ou danificar tecidos biológicos, dependendo da dose de radiação.
- d) Têm propriedades tanto de onda (reflexão, refração, difração, polarização, espalhamento coerente etc) quanto de partícula (espalhamento, absorção fotoelétrica, Raman eletrônico, ionização de gás etc).
- e) Sofrem absorção diferencial pela matéria.

- f) Produzem espectros com linhas características de raios-X quando interagem com a matéria. A intensidade de um feixe de raios-X é definida fisicamente em termos de energia por unidade de tempo ($\text{eV} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), sendo $1 \text{ eV} = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ J}$.

Para a mensuração dos níveis de cinza, foi confeccionado na Torneadora Real, um penetrômetro de alumínio (Figura 17), constituído por 5 degraus, com espessura de 1,0 mm entre cada um deles, altura de 5,0 mm e largura 3,5 cm.



Figura 17: Penetrômetro de Alumínio.

Utilizar o penetrômetro de alumínio para a medição da densidade óssea relativa, evidencia a sua relevância como material de referência, o qual viabiliza a conversão dos valores dos *pixels* em milímetros equivalentes de alumínio (mmEq/Al). De acordo com estudos de Southard et al., [94] Rawlinson et al., [95]; Almeida et al., [96], trata-se de um método simples com algumas aplicações clínicas, como por exemplo, na verificação de radiopacidade de materiais dentários [126].

Para que pudesse ser comparado as escalas de cinza na radiografia utilizamos um penetrômetro de alumínio como material de referência ao lado das amostras de vidros borofosfatos (Figura 18). O alumínio foi usado para a escada porque tem um coeficiente de absorção linear semelhante ao de esmalte de dentina, relacionando a semelhança na variação de alumínio a hidroxiapatita [30].



Figura 18: Penetrômetro de alumínio ao lado das amostras vítreas de borofosfato dopadas com BaO na placa de fósforo intraoral do de tamanho 2+.

A radiografia das amostras, foi realizado na Clínica de Imagens- Imagem Oral, pela dentista Tatiana Mesquita. As quatro amostras com espessura de 1mm foram postas em uma placa de fósforo intraoral de tamanho 2+, ao lado o penetrômetro de alumínio, para analisar a radiopacidade das mesmas e equivalência do alumínio (mmEq/Al) em comparação com as amostras (Figura 19). Utilizou-se o aparelho de Raio-X CS 2200 da marca Carestream, que foi regulado para emitir radiação com 60 KVp e 7 mA. À distância foco-objeto, que o separa das amostras radiografadas, foi de 5 cm, sendo o tempo de exposição 0,198 segundos.

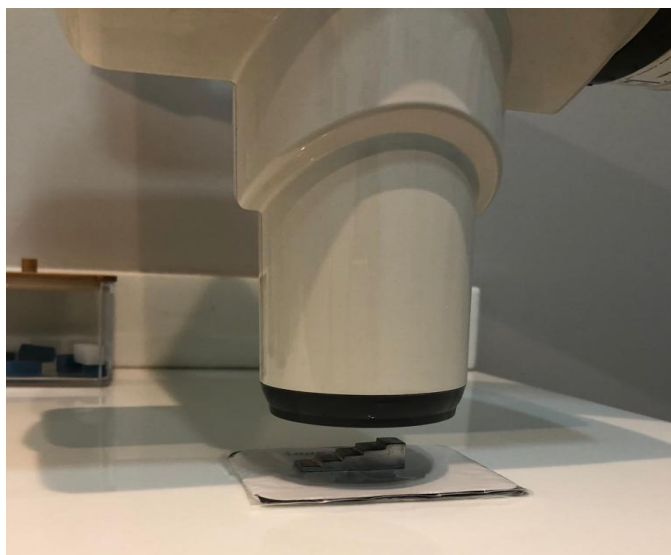


Figura 19: Placa de fósforo intraoral e Raio-X CS 2200 da marca Carestream.

A radiografia digital (Figura 20) foi analisada por meio de ferramenta histograma, do programa *Adobe Photoshop CS6*. Manipulada da mesma forma que descrito no item 4.4.1 Os degraus do penetrômetro foram selecionados para a medição, de acordo com as semelhanças nas tonalidades de cinza, quando comparados com as amostras.

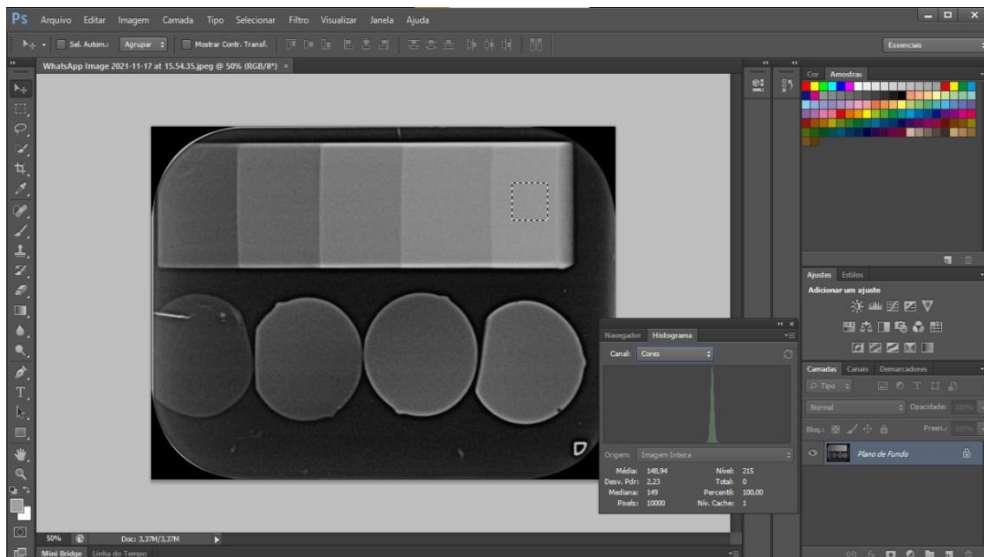


Figura 20: Ferramenta histograma do programa Adobe Photoshop CS6.

5.3.1.4 Blindagem de radiação ionizante

A blindagem de radiação ionizante se faz necessária em salas de radiografias (raio-X), requer utilização de chumbo ou material similar ao concreto, em paredes, tetos e pisos, para que o material seja considerado para blindagem sua espessura depende de fatores como: distancia da fonte, geometria do feixe, tipo de ocupação, embaixo da sala ou em cima [128]. Deve ser levada em consideração também a densidade desse material e o coeficiente de atenuação de massa (MAC).

Para a verificação do coeficiente de atenuação de massa (MAC) dos vidros borofosfatos deste estudo foram utilizadas as características de blindagem de radiação gama na faixa de 15 KeV a 15 MeV no software online, Photon Shielding and Dosimetry (PSD) [112], de fácil utilização, disponível em <https://phy-x.net/PSD>. Esse software foi desenvolvido para cálculo de parâmetros relevantes para blindagem e dosimetria. Os parâmetros necessários para realização desses cálculos através do software são: composição das amostras dos vidros borofosfatos com suas respectivas dopagens com bário e a densidade de cada amostra em g/cm^3 . A Figura 21 exibe a interface do software online PSD.

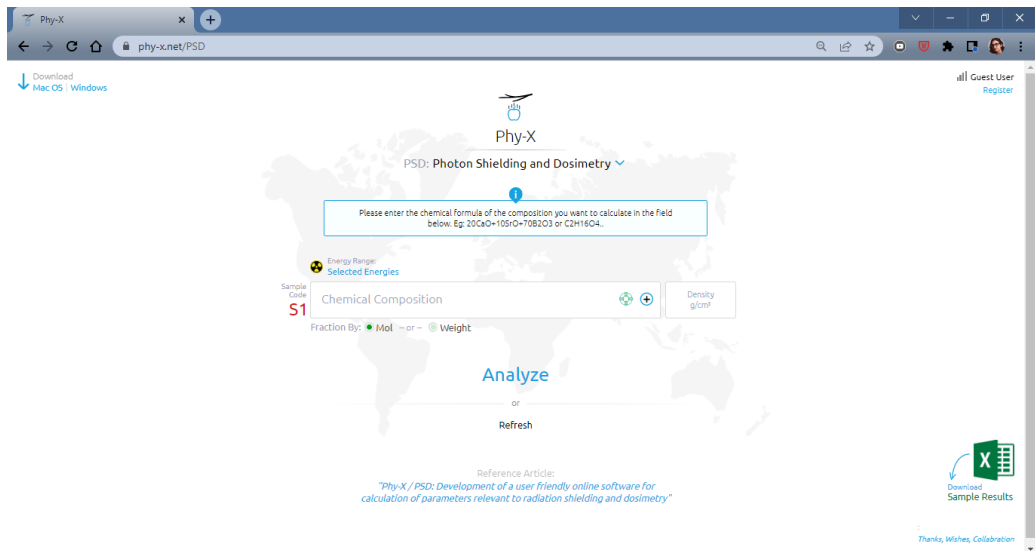


Figura 21- Interface do software online Photon Shielding and Dosimetry (PSD).

4.3.2 Caracterização Vibracional

4.3.2.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O espectro de absorção no infravermelho tem origem quando a radiação eletromagnética que incide sobre a amostra possui uma componente com frequência similar à de uma transição entre dois níveis vibracionais. Geralmente as vibrações moleculares dos átomos ocorrem na mesma região do espectro eletromagnético correspondente ao infravermelho. É válido ressaltar que a absorção de radiação é proporcional à concentração do componente que causa a banda. O espectro infravermelho possibilita a identificação dos compostos por sua identidade vibracional, ou seja, suas vibrações moleculares características [129,130].

A intensidade de radiação absorvida pode ser expressa em termos de transmitância (T), Equação 4, ou absorvância (A), Equação 5, sendo que a primeira é obtida pela razão entre a intensidade incidente (I_0) e a transmitida (I) [54].

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (4)$$

$$A = -\log_{10} T \quad (5)$$

Neste trabalho, a análise FTIR foi utilizada como técnica complementar para estudo da estrutura dos vidros borofosfatos dopados com BaO, antes e após a imersão em SBF. Antes da imersão foram realizados no propósito de identificar as ligações no sistema vítreo; depois para verificar a bioatividade das amostras.

Para a execução das medidas, as amostras foram pesadas e pulverizadas em almofariz de ágata com o Brometo de Potássio (KBr), pressionadas em pastilhador com carga 7 toneladas durante 30s. As partilhas preparadas pesavam 20mg com proporção de 1% de vidro. Todas as etapas foram executadas no Laboratório de Espectroscopia Óptica (LEOF) da UPCM. Para as medidas FTIR utilizou-se um espectrômetro da marca Bruker modelo Vertex 70V (Figura 22). Os espectros IR foram coletados em temperatura ambiente com resolução de 4cm^{-1} no intervalo de $4000\text{-}400\text{cm}^{-1}$.

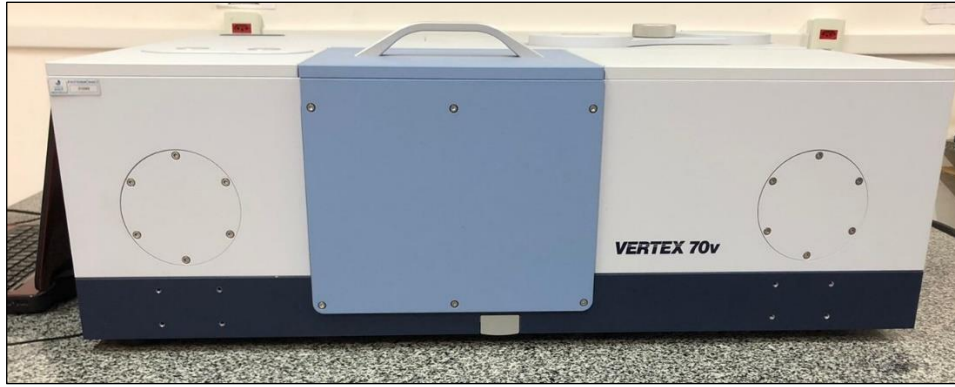


Figura 22: Espectrômetro Vertex 70V da Bruker (LEOF – UFMA).

4.3.2.2 Espectroscopia de Absorção Óptica

Quando a luz passa de um meio para outro podem ocorrer diversos fenômenos. Parte da radiação luminosa pode ser transmitida, absorvida e alguns refletidos na interface entre os dois meios. A intensidade da radiação absorvida é função do meio e do comprimento da trajetória no interior do meio. A intensidade da radiação transmitida ou não absorvida (I_T) em função da distância percorrida (χ) no meio como podemos ver na equação 6 [120]:

$$I_T = I_0 e^{-A_e \chi} \quad (6)$$

Os espectrofotômetros obtêm espectros como gráficos de absorbância *versus* comprimento de onda. A absorbância (A), a radiação incidente e a transmitida a partir da equação 7:

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (7)$$

O coeficiente de absorção óptica pode ser calculado após obter os dados de absorbância e espessura das amostras, utilizando a equação 8.

$$\beta = 2,303 \frac{A}{x} \quad (8)$$

As medidas dos espectros de absorção das amostras vítreas de borofosfato foram realizadas no Laboratório de espectroscopia óptica e fototérmica II (LEOF II) utilizando o espectrofotômetro UV-VIS-NIR da marca SHIMADZU, modelo UV-3600, no intervalo de 200 a 3000nm. As amostras passaram por polimento óptico e os coeficientes de absorção foram normalizados utilizando os valores das espessuras das amostras 0Ba; 5Ba; 7,5Ba e 10Ba. Os dados são apresentados em função do coeficiente de absorção óptica e do comprimento de onda, por meio da equação 8.

4.3.3 Caracterização térmica

5.3.3.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Para determinação da transição vítrea (T_g), tempo de cristalização (T_x) e da estabilidade térmica ($\Delta T = T_x - T_g$), foram realizadas análises por calorimetria diferencial de varredura (DSC), em um calorímetro comercial de modelo: DSC-60 da marca Shimadzu pertencente a UFMA do Campus de Imperatriz (Figura 23). Nesta análise, foram utilizados ~40 mg do pó de cada amostra, em um cadinho de platina, foram aquecidos a partir da temperatura ambiente, cerca de 22 °C, até 600 °C, segundo uma taxa de 10 C/min e sob fluxo de gás nitrogênio de 100 ml/min.



Figura 23: Calorímetro diferencial de varredura (DSC)- Ufma Campus Imperatriz.

4.3.4 Bioatividade

4.3.4.1 Teste in-vitro em SBF (*Simulated Body Fluid*) e Medidas e pH

Para a realização deste trabalho, foram feitos testes *in vitro*, a solução SBF foi preparada seguindo o método de Kokubo e Takadama [44]. Anteriormente à imersão, as amostras foram fatiadas em uma cortadeira de disco diamantado com espessuras de 1,2mm e polidas com uma lixa de granulometria n°600 no intuito de promover ranhuras em suas faces, aumentando área de contato entre amostra e solução SBF. Subsequentemente, as amostras foram fixadas verticalmente em um suporte de polipropileno e imersos em tubos também de polipropileno contendo 25 ml de SBF. Os tubos foram imersos em banho-maria (Modelo *NT 050T*, da marca Nova tecnica, exibido

na Figura 24) em temperatura de 36,5°C, permanecendo por períodos de imersão de 28 dias.

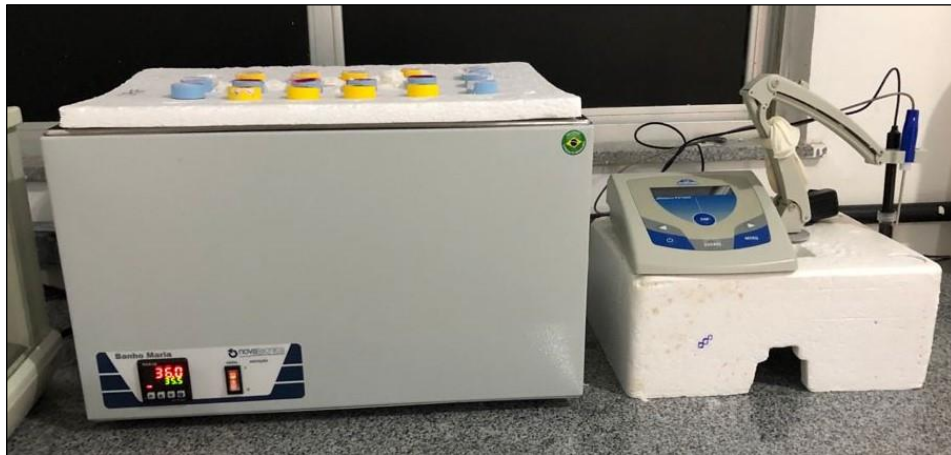


Figura 24: Banho maria e medidor de pH

Durante o período de imersão, o pH das soluções SBF foi medido diariamente. O instrumento utilizado na verificação consiste em um pHmetro microprocessado de bancada (Modelo PG1800, da marca GEHAKA) com precisão de 0,01 unidades, calibrado em soluções tampão durante as medições.

O experimento foi realizado na Central Analítica da UPCM (UFMA, Unidade Avançada Bom Jesus).

CAPÍTULO 5. FASE 2: RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Amostras sintetizadas

As amostras vítreas, cujas composições foram apresentadas na Tabela 3, foram sintetizadas pelo método convencional de fusão/resfriamento, podendo ser visualizadas nas Figura 25 e Figura 26.

Para as composições vítreas do presente estudo, foram obtidas amostras incolores, com alta transparência e sem alteração da coloração em função do aumento da concentração de óxido de bário. Além disso, não apresentaram trincas, estrias ou cristalitos visíveis.

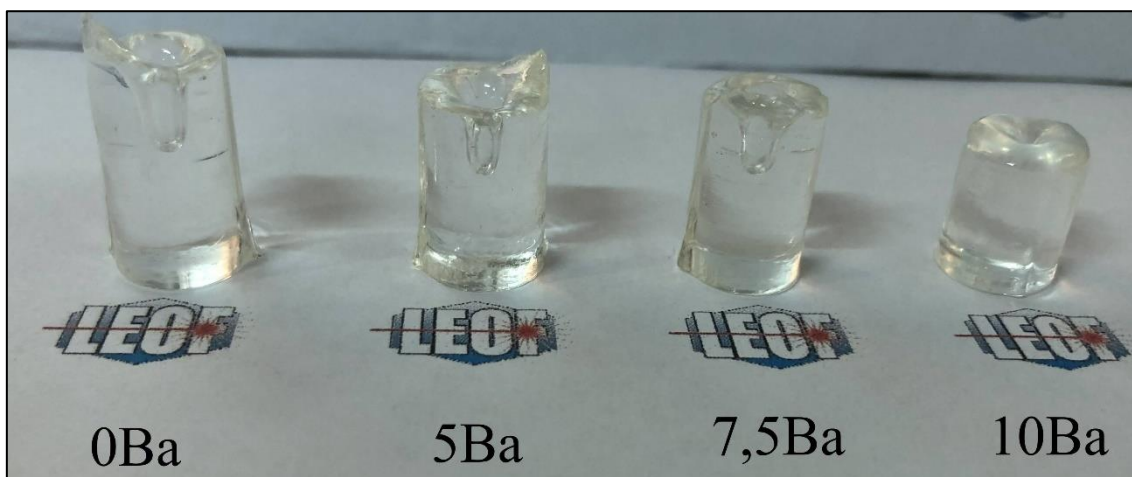


Figura 25: Foto dos vidros borofosfatos 0Ba, 5Ba, 7,5Ba e 10Ba.

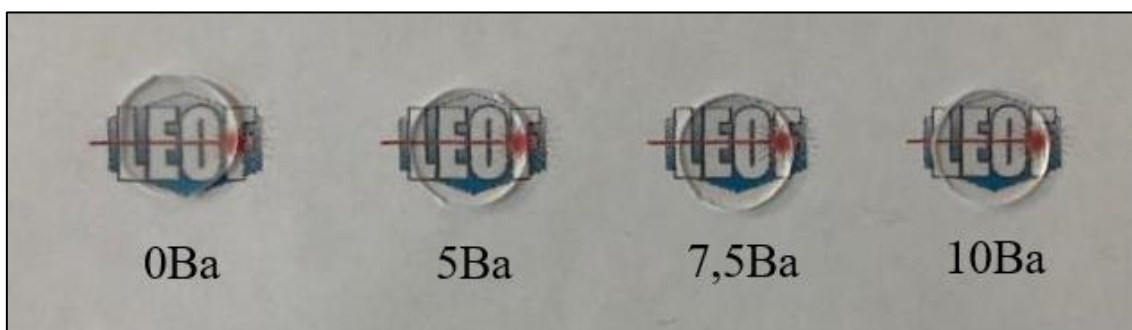


Figura 26-Foto das fatias de vidros borofosfatos 0Ba, 5Ba, 7,5Ba e 10Ba.

5.2 RESULTADOS DAS CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS ANTES DA IMERSÃO EM SBF

5.2.1 Densidade Volumétrica (ρ) e Volume molar (V_m)

A mudança dos valores de densidade e volume molar das amostras podem ser indicadores de alterações estruturais nos materiais. Os valores obtidos para densidade e volume molar foram expressos em função da concentração de BaO incorporado nas amostras, podendo ser verificados na Figura 27.

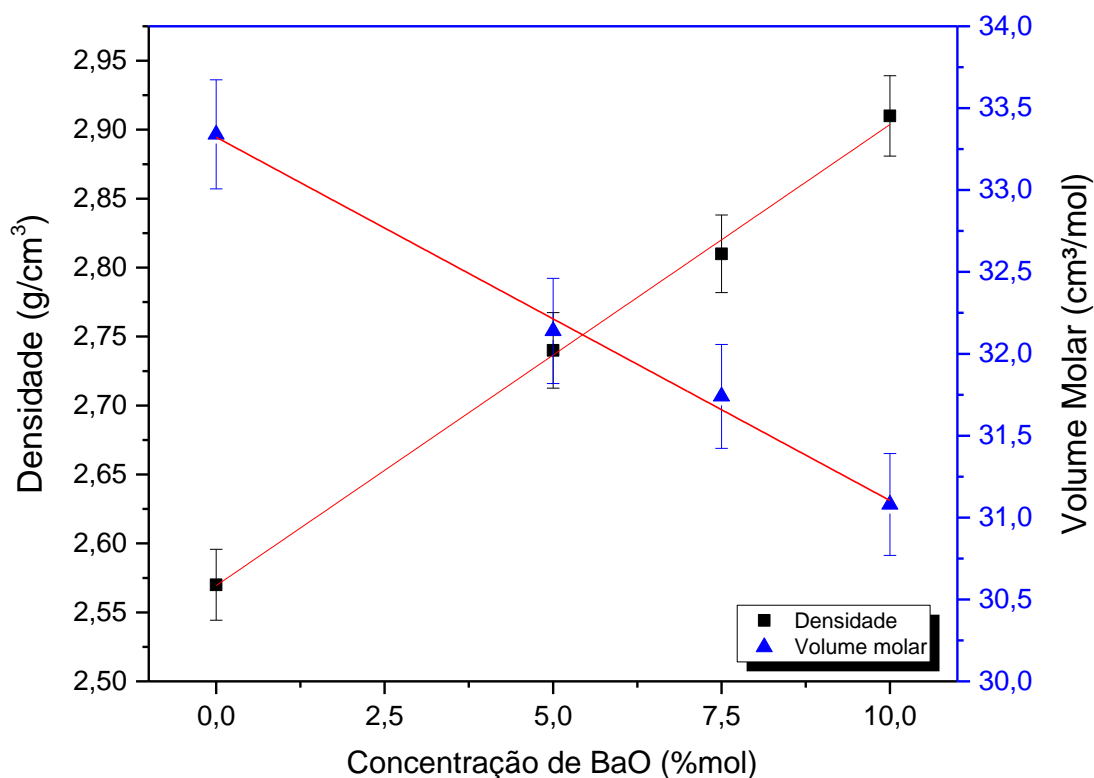


Figura 27-Densidade (ρ) e Volume molar (V_m) das amostras vítreas de borofosfato em função da concentração molar de BaO.

Na amostra 0Ba, o valor obtido para a densidade foi de $2,57\text{g/cm}^3$, seguido da amostra 5Ba que exibiu o valor de $2,74\text{g/cm}^3$. Na sequência, para a amostra 7,5Ba foi obtido o valor de $2,81\text{g/cm}^3$ e para a amostra 10Ba foi obtido o valor de $2,91\text{g/cm}^3$, respectivamente, demonstrando assim um aumento do valor da densidade com o aumento da concentração de BaO nas amostras. Esse aumento linear da densidade pode ser justificado pela substituição dos formadores pentóxido de fósforo (P_2O_5) e trióxido de

boro(B_2O_3) por óxido de bário (BaO), pois o BaO (153,33g/mol) apresenta massa molar maior do que o P_2O_5 (141,94g/mol) e que o B_2O_3 (69,618g/mol).

No que se refere ao volume molar, o valor calculado para a amostra 0Ba foi correspondente a 33,34 cm^3/mol , seguido do valor de 32,14 cm^3/mol para a amostra 5Ba. Em seguida, o valor de 31,76 cm^3/mol para a amostra 7,5Ba e 31,08 para a amostra 10Ba. Com a substituição fosforo e boro, à medida em que o teor de BaO aumenta o volume molar diminui, exibindo um comportamento inverso ao da densidade, como já era esperado, pois pode ter ocorrido um aumento expressivo dos NBOs alterando o tamanho das ligações interatômicas. O tamanho do raio atômico do bário (254pm) é maior do que o do boro (87pm) e do fosforo (98pm), então há um aumento na compacidade da rede vítrea, na qual as ligações T-O-T (T=B ou P) diminuem e conseqüentemente o volume molar diminui. Ou seja, as distâncias interatômicas entre os respectivos átomos, tornam a rede mais compacta.

5.2.2 Difração de raios-X (DRX)

As amostras vítreas foram caracterizadas estruturalmente por difração de raios-X com o propósito de comprovar a natureza amorfa dos materiais. Observa-se na Figura 28, bandas largas em baixos ângulos e ausência de picos definidos de alta intensidade. Nota-se que a substituição do P_2O_5 e B_2O_3 por BaO, até 10 mol%, não alterou a natureza amorfa dessas amostras.

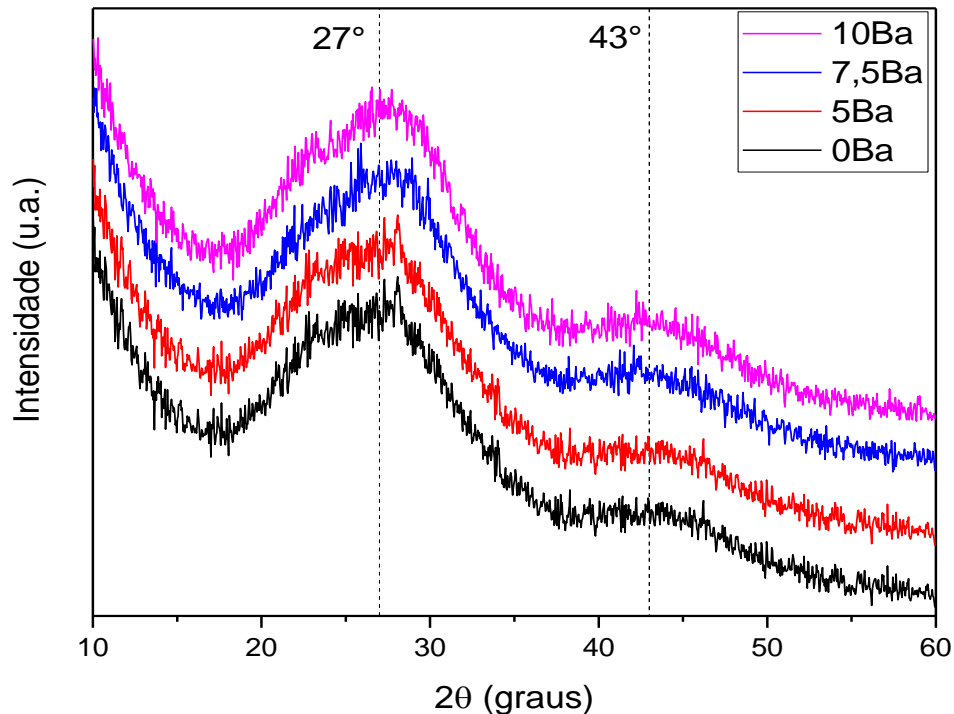


Figura 28: Difratogramas de raios-X das amostras de vidro borofosfato dopadas com bário, 0Ba 5Ba, 7,5Ba e 10Ba, antes da imersão em SBF.

Os padrões DRX obtidos para as amostras sintetizadas no estudo, antes da imersão em solução SBF exibem duas bandas centradas em aproximadamente $2\theta = 27^\circ$ e levemente em $2\theta = 43^\circ$ são características de vidros borofosfatos. Para que haja reação de trocas iônicas com a solução SBF, é importante que os vidros possuam estrutura amorfa [131]. Não ocorreu cristalização até a substituição de 10% mol de BaO nos vidros sintetizados.

Para a banda centrada em $2\theta = 27^\circ$, é observado uma diminuição na definição das bandas conforme o aumento da concentração de BaO, indicando alterações estruturais nos vidros sintetizados. Para a banda centrada em $2\theta = 43^\circ$, os padrões não apresentam picos estreitos, confirmando a natureza amorfa das amostras sintetizadas [132].

5.2.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 29 apresenta o espectro FTIR dos vidros borofosfatos, antes da imersão em SBF, com diferentes concentrações de óxido de bário (0; 5; 7,5 e 10% em mol). As análises foram realizadas para a faixa de 400-2000 cm^{-1} .

Três regiões de absorção podem ser identificadas nos espectros dos vidros borofosfatos sintetizados: $\sim 470\text{-}770\text{ cm}^{-1}$, $\sim 770\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1200\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$. Para obtenção das informações qualitativas dos modos vibracionais sobrepostos, os espectros foram normalizados e deconvoluídos em funções Gaussianas.

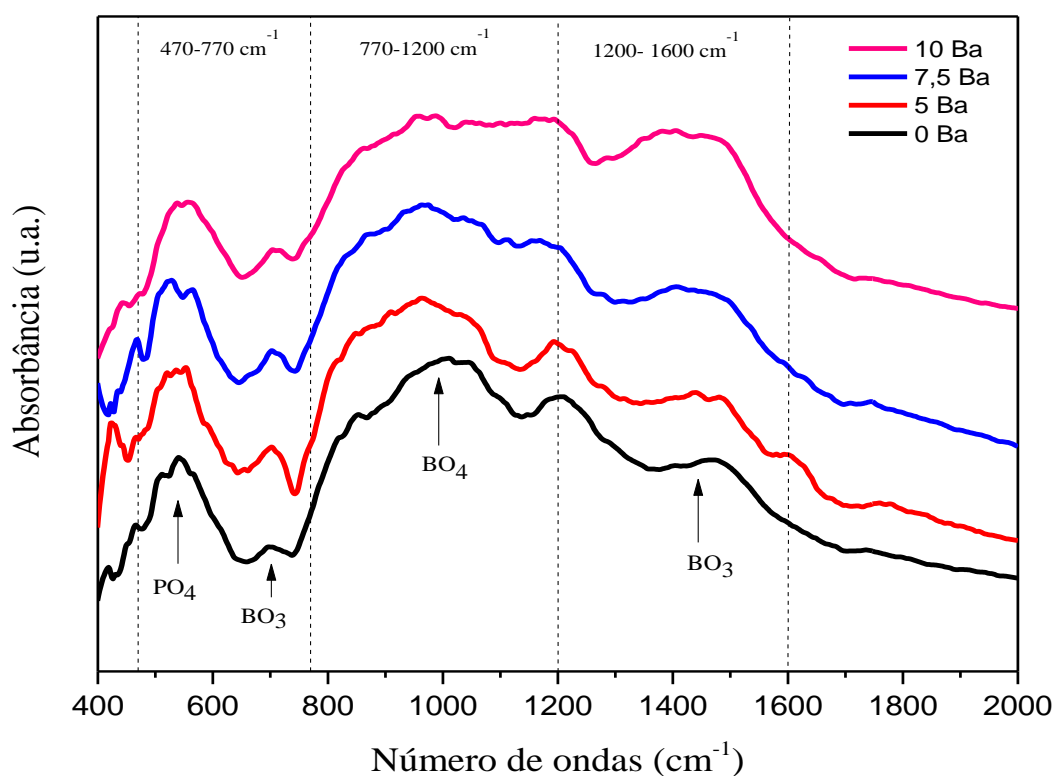


Figura 29- FTIR das amostras vítreas de borofosfato 0Ba, 5Ba, 7,5Ba e 10Ba, antes da imersão em SBF

A Figura 30 exibe o espectro FTIR da amostra 0Ba deconvoluído em sete bandas. Na região $400\text{-}770\text{ cm}^{-1}$ é visto a formação de duas bandas de absorção (1 e 2); a região $770\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ foi decomposta em 3 bandas de absorção (3,4 e 5); e por fim, duas bandas (7 e 8) localizadas na banda de absorção $1200\text{-}1600$. O mesmo procedimento foi realizado para os espectros das amostras 0Ba, 5Ba, 7,5Ba e 10Ba.

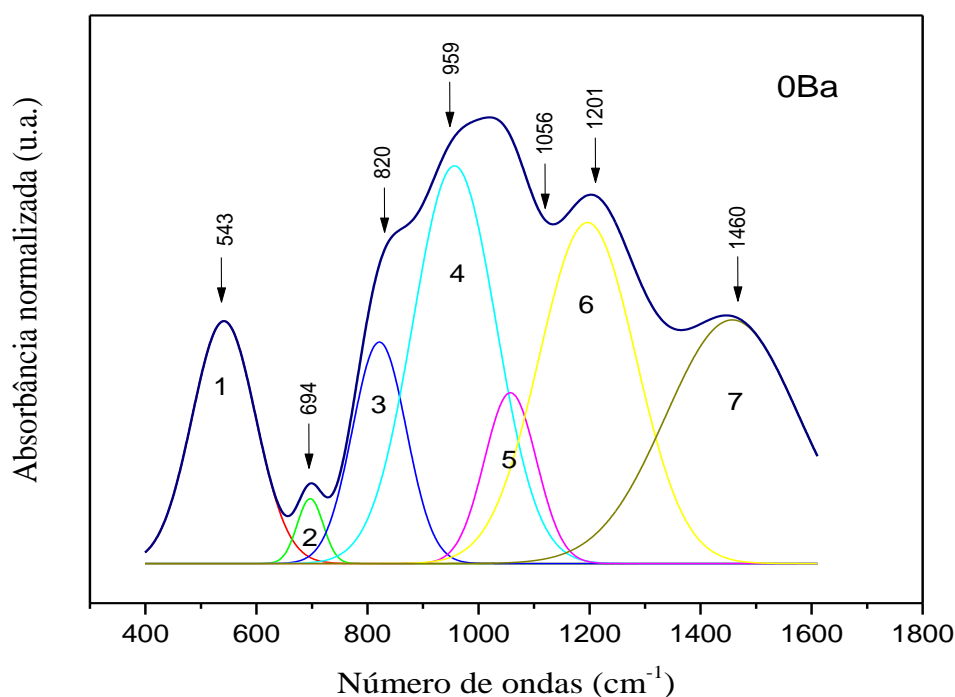


Figura 30- Deconvolução do espectro FTIR para a amostra 0Ba.

Para a amostra 0Ba, os espectros FTIR antes da imersão foram deconvoluídos em bandas centradas em: 543 (1), 694 (2), 820(3), 959 (4), 1056 (5), 1201 (6) e 1460 cm^{-1} (7).

Na primeira região é possível observar uma banda em $\sim 540 \text{ cm}^{-1}$, é associada ao grupo PO_4^{3-} . Já na região de $600\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$, temos vibrações do tipo *bending* (dobramento) que são associadas ao segmento B-O-B dos grupos BO_3 [133–135]. A banda em 694 cm^{-1} corresponde à formação da ligação Ba-O (nas amostras 5Ba; 7,5Ba e 10Ba)[136]. A presença de pequena saliência ou ombro em $\sim 801 \text{ cm}^{-1}$ indica a presença de anéis de boroxol [137].

A segunda região de $770\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$ é atribuída a vibrações do tipo *stretching* (estiramento) dos grupos BO_4 [135,138]. A banda em 851 cm^{-1} é atribuída ao alongamento simétrico e assimétrico (vibrações do tipo *stretching*) de ligações P-O-P, esta banda também é atribuída na literatura ao modo vibracional de ligações P-O-B da rede borofosfato [139–141].

É possível observar uma banda em 1000 cm^{-1} que é estiramento assimétrico da ligação B-O dos grupos BO_4 [142–144]. A terceira região, de $1200\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$, indica vibrações do tipo *stretching* das ligações do grupo BO_3 [135,137,145]. Na última região apresenta uma banda em $\sim 1469 \text{ cm}^{-1}$ que pode ser associada à ressonância C – O na ligação CO_3^{2-} [142–144].

A partir dos espectros de FTIR deconvoluídos também obtivemos os resultados de largura à meia altura das bandas de todas as amostras (0B; 5Ba; 7,5Ba e 10Ba). Em 543 cm^{-1} (1) foi possível verificar que conforme a concentração de BaO aumenta ocorre um alargamento nas bandas. Para a banda $\sim 1201\text{ cm}^{-1}$ (6), nota-se um estreitamento nas bandas de absorção em função do aumento da concentração de BaO. Em 1460 cm^{-1} (7), ocorre o alargamento das bandas para ângulos maiores, melhor visualizado para a amostra 10Ba.

5.2.4 Fração de Boros Tetracoordenados (N_4)

Para verificar possíveis alterações na estrutura da rede vítrea, causadas pela substituição do P_2O_5 e B_2O_3 por de BaO, foi calculada a fração de boros tetracoordenados (N_4) por meio dos espectros FTIR deconvoluídos (*gaussian fitting*), como apresentado na Figura 31. Os resultados de N_4 permitem observar mudanças na estrutura e nas quantidades BO_3 e BO_4 na rede vítrea, em função do aumento de BaO. Na Figura 31, podemos ver os ajustes gaussianos para as áreas das bandas características, sendo identificadas como as vibrações de unidades tricoordenadas (BO_3) e tetracoordenadas (BO_4) e em seguida é utilizada a equação 6 para calcular o valor da razão N_4 .

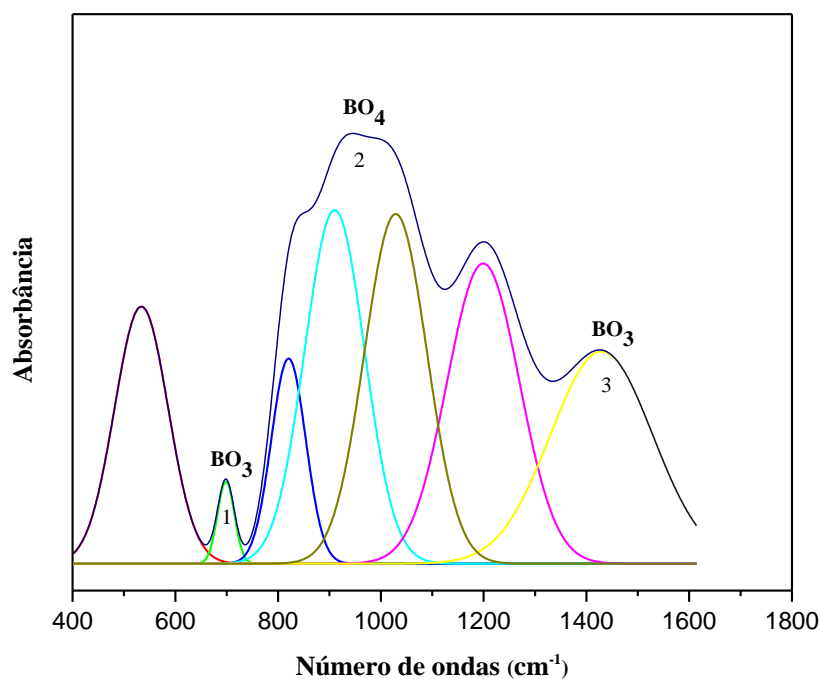


Figura 31- Espectro de FTIR deconvoluído da amostra 7,5Ba de vidros borofosfatos

$$N_4 = \frac{A_4}{A_4 + A_3} \quad (6)$$

Na equação (6), A_3 é a área relativa às bandas respectivas às unidades de boratos tricoordenados, e A_4 é a área da banda referente às unidades de boratos tetracoordenados [146,147]. A Figura 32 mostra os dados da razão N_4 calculadas para as amostras de borofosfatos.

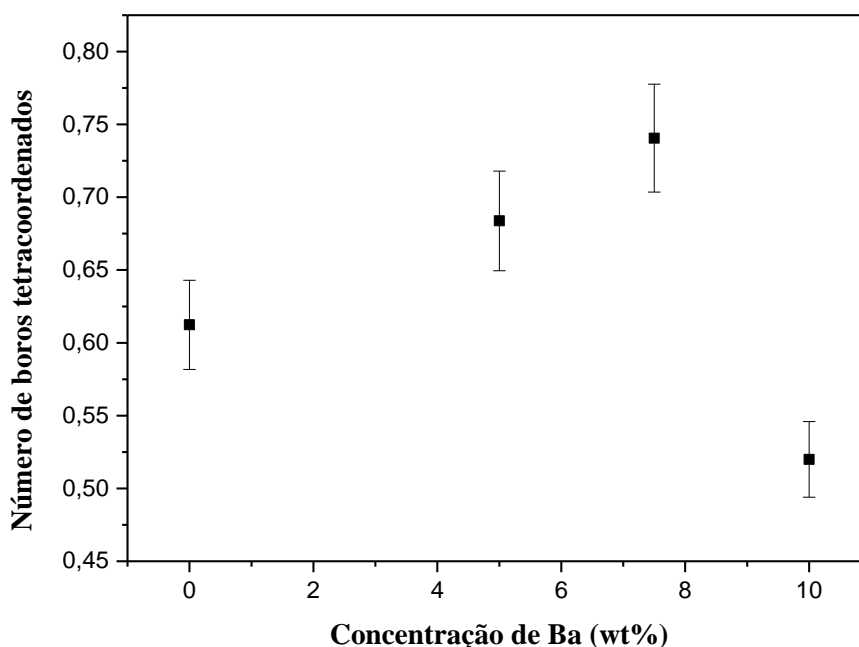


Figura 32- Fração de boro tetracoordenado de vidros boratos dopadas com BaO.

Pode-se observar que há uma variação significativa no número de unidades BO_4 com o aumento da concentração de BaO para as amostras de 0, 5 e 7,5%, o que indica que a dopagem feita com BaO favorece a conversão de unidades BO_3 para BO_4 . Essa substituição de unidades tricoordenadas (de menor conectividade) por unidades tetracoordenadas que são consideradas de maior conectividade, podendo causar modificações em diversas propriedades do vidro, como: aumentando da conectividade de rede e aumento da T_g [59]. Entretanto, na amostra de 10% de Ba verificamos uma diminuição na razão N_4 que resultou na conversão de unidades BO_4 para BO_3 . Este comportamento não linear dos vidros boratos é interpretado como uma anomalia do boro ocorrendo quando os tetraedros BO_4 se transformam em grupos BO_3 [148].

Nos vidros boratos a modificação na conectividade não ocorre de forma sempre crescente. Quando a conectividade atinge um ponto máximo (saturação), em torno de 35-40 mol% de B_2O_3 , pode acarretar na diminuição de tetracoordenados BO_4 para tricoordenados BO_3 , após novas adições de modificadores, dando origem à anomalia de borato [64,65].

As mudanças estruturais devido à dopagem com óxido de bário, evidenciados pelo DRX, DSC e FTIR, reforçam a ideia que os íons de bário atuam como um modificador da rede vidros.

5.2.5 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Os resultados obtidos pelo DSC dos vidros borofosfatos, , podem ser vistos na Figura 33.e na Tabela 4 encontramos as temperaturas de transição vítrea (T_g), início de cristalização (T_x) e os parâmetros de estabilidade térmica ΔT ($T_x - T_g$).

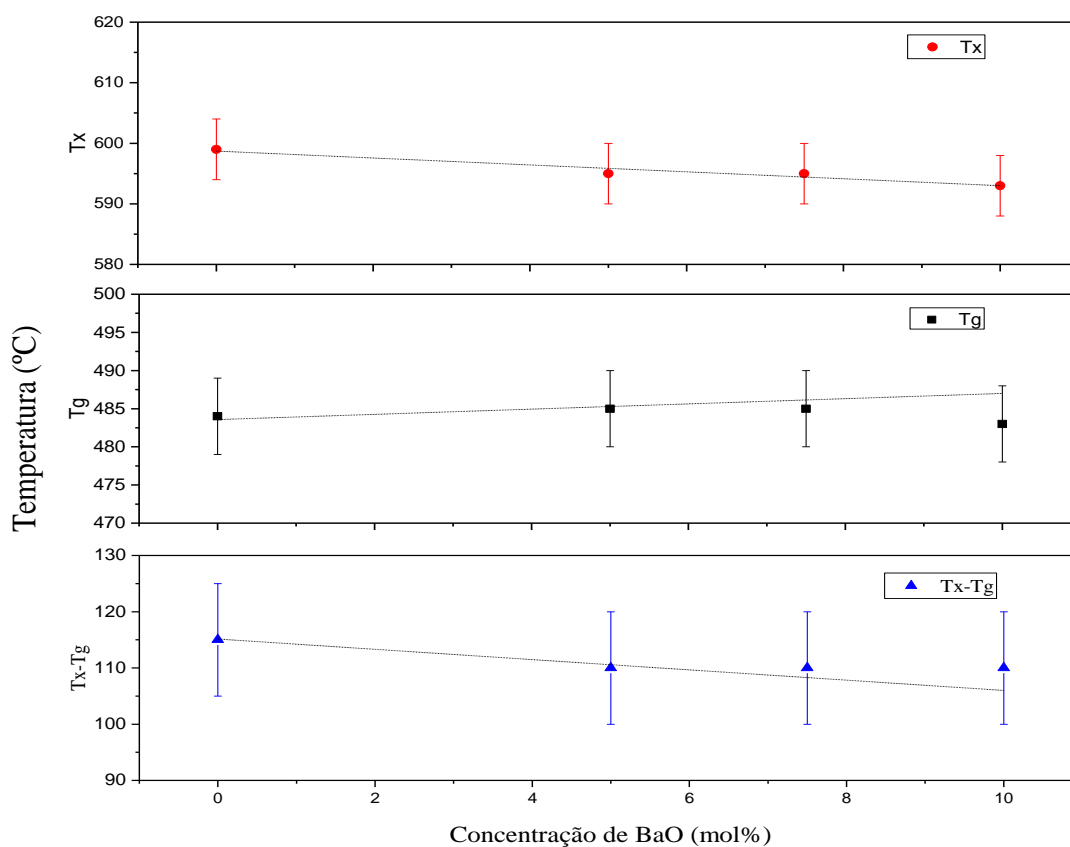


Figura 33- T_g , T_x e estabilidade térmica ($T_x - T_g$) das amostras em função da concentração de BaO.

Observando a Tabela 4 é possível verificar que a amostra 0Ba (não possui óxido de bário em sua composição) apresentou a T_g menor do que das amostras 5Ba e 7,5Ba, sendo a temperatura de 484 °C, e a temperatura de início de cristalização maior do que às demais, 599°C, resultando em uma estabilidade térmica de 115°C e para as demais amostras 110°C. Quando os valores de ΔT são acima de 100°C considera-se vidros com boa estabilidade térmica. Quanto maior for o valor de ΔT mais estável termicamente é o vidro [149,150].

Tabela 4- Temperaturas e parâmetros obtidos por meio do DSC das amostras 0Ba, 5Ba, 7,5Ba e 10Ba.

Amostra	T_g(°C) (±5)	T_x (°C) (±5)	T_x-T_g(°C) (±10)
0 Ba	484	599	115
5 Ba	485	595	110
7,5 Ba	485	595	110
10 Ba	483	593	110

Pode-se observar na Figura 33, e na Tabela 4, que o valor de T_x diminuiu dentro da margem de erro, não variou significativamente com o aumento da concentração de BaO. Com a substituição dos formadores de rede B_2O_3 e P_2O_5 pelo BaO era esperado um aumento na T_g à medida que o teor de BaO aumenta-se, pois, a adição ou substituição de BaO em sistemas ternários promove um aumento nos valores da T_g [151–153]. Entretanto, esse aumento está dentro da barra de erro para as amostras 5Ba e 7,5Ba.

A T_g e T_x apresentaram um comportamento similar, que podem estar ligados a influência do modificador de rede e as alterações provocadas pelo aumento no teor de BaO. As mudanças de conectividade (comprovadas pelos cálculos de N₄) geraram uma estrutura onde a T_g das amostras dopadas com BaO são parecidas. Com o aumento na concentração de BaO aumentou-se a conversão de grupos BO₃ para BO₄, exceto para a amostra 10Ba, que apresentou uma conversão BO₄ para BO₃ devido a uma anomalia do formador boro, o que explica a queda da T_g nessa amostra, uma vez que a diminuição da T_g é dada pela formação de unidades BO₃.

5.2.6 Radiografia

Após as amostras de vidros borofosfatos serem radiografadas ao lado do material de referência (penetrômetro) obtivemos a imagem radiografia exibida na Figura 34.

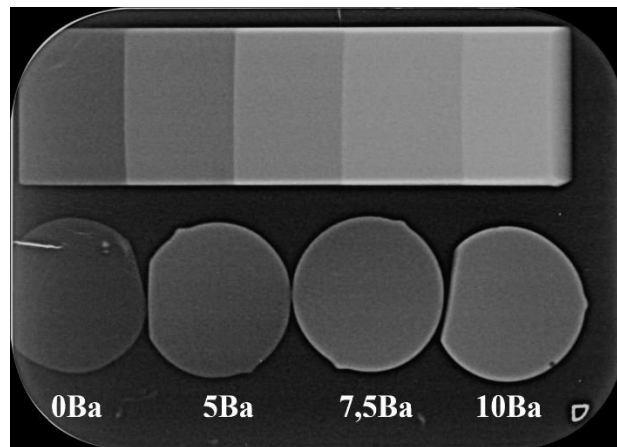


Figura 34: Radiografia das amostras de vidros borofosfato dopados com BaO, 0Ba, 5Ba, 7,5 Ba e 10Ba e o penetrômetro de alumínio.

Para obter a densidade real foi realizada a mensuração dos valores dos pixels por meio da ferramenta histograma: desvio padrão e mediana, correspondente a cada degrau do penetrômetro de alumínio, o mesmo foi feito com as amostras de BaO.

Primeiramente identificamos e quantificamos as tonalidades de cinza das amostras de vidro borofosfato. No gráfico da Figura 35, podemos verificar que os níveis de cinza aumentaram de 74 para a amostra 0Ba até 114 para a amostra com 10% de bário (10Ba).

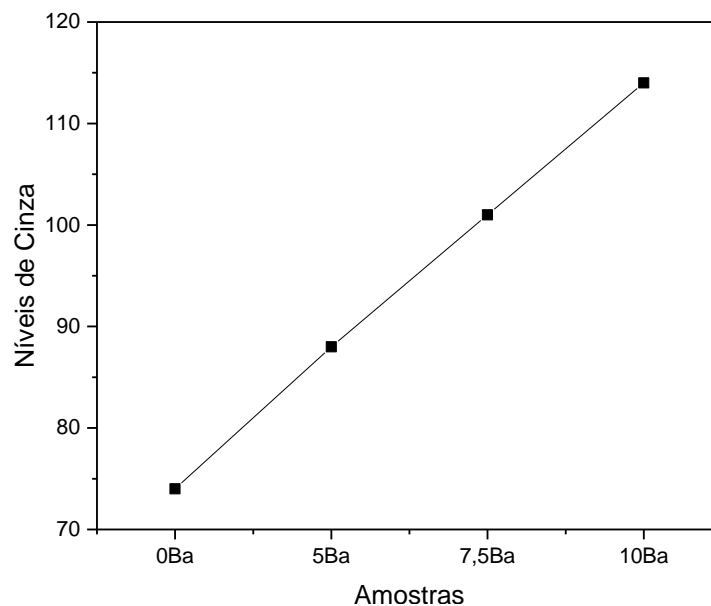


Figura 35- Níveis de cinza das amostras de Ba em diferentes concentrações

A partir desses dados, plotamos um gráfico dos valores equivalentes de alumínio (mm) e 1mm das amostras vítreas de borofosfato dopado com BaO com as respectivas concentrações em mol%: 0, 5, 7,5 e 10, possibilitando a conversão do *pixel* em unidades de medidas, os milímetros equivalentes de alumínio (mmEq/Al), permitindo a comparação da radiopacidade dos materiais estudados com a radiopacidade do alumínio.

Os resultados do gráfico (Figura 36) mostram um aumento na opacidade das amostras em função da concentração de BaO, evidenciado pela equivalência amostra-alumínio. Foi possível uma comparação entre a amostra 0Ba que tem 1mm de espessura com 1mm de alumínio (mm/Al), demonstrando que amostra 0Ba tem a mesma equivalência do que o alumínio de mesma espessura. As demais amostras de 1mm 5Ba equivale a 1,68 mmEq/Al, 1 mm da amostra 7,5Ba equivale a 2,29 mmEq/Al e 1 mm da amostra 10Ba equivale a 2,90 mmEq/Al.

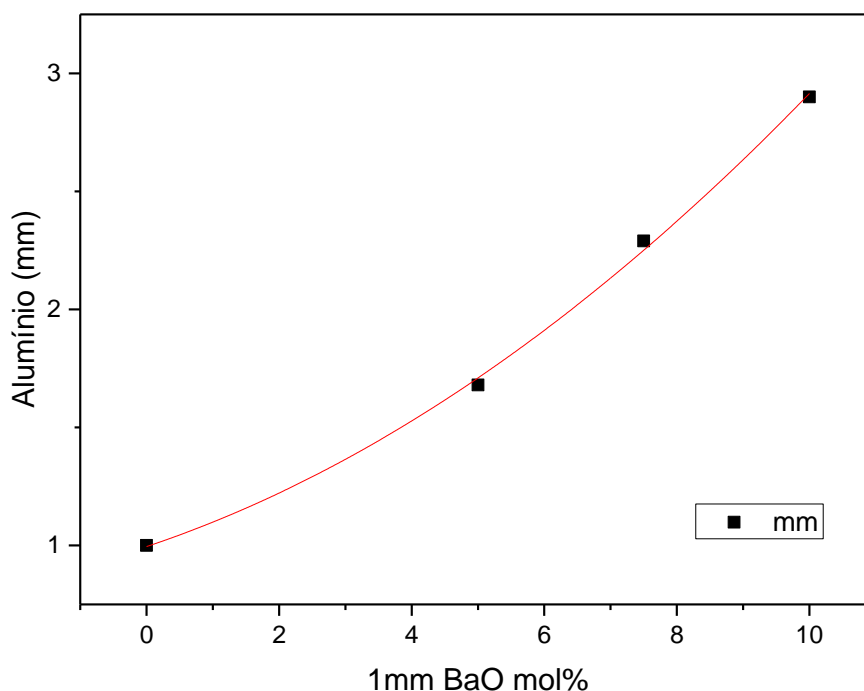


Figura 36-Gráfico de equivalência de 1 mm de amostra vítrea borofosfato dopada com BaO em diferentes concentrações e mm de alumínio (mm/Al). A linha é um guia para os olhos.

De acordo, com os resultados apresentados observou-se que houve um aumento na radiopacidade das amostras de acordo com o aumento da porcentagem em mol de BaO.

A densidade da dentina é 1mmEq/Al [154], então conseguimos comparar com a densidade da amostra 0BaO que é 1mm/Al. Considerando que as amostras vítreas de borofosfato dopadas com bário tem a radiopacidade maior que à dentina [25] se faz necessário que a densidade das amostras vítreas dopadas com BaO se sobressaiam da dentina na radiografia, uma vez que ao aumentar a concentração de BaO também aumenta

a radiopacidade das amostras. As amostras 5Ba; 7,5Ba e 10Ba destacam-se nas radiografias tornando nítido que não se trata da dentina e sim do vidro borofosfato dopado com BaO. A amostra 10Ba mostrou-se ser a mais radiopaca de todas as amostras, pois é a amostra com o maior teor de bário.

5.2.7 Blindagem de Radiação ionizante

Os vidros borofosfatos dopado com BaO tem potencial para aplicação comercial nas diversas áreas que envolvem o uso de radiação ionizante como recurso de blindagem, sendo uma alternativa viável e econômica. O coeficiente de atenuação de massa (MAC), que quantifica a efetividade do material blindar a radiação, é apresentado para os vidros deste trabalho no gráfico da Figura 37, tendo o concreto como parâmetro. O vidro borofosfato sem óxido de bário apresenta valores de MAC comparáveis ao do concreto na região de baixa energias e superior para maiores energias.

A amostra 0Ba apresenta valores de MAC comparáveis ao do concreto na região de baixa energias e superior para maiores energias. As amostras 5Ba, 7,5 e 10Ba apresentam MAC muito superior ao do concreto em toda região de energia (15 KeV a 15 MeV) e uma tendência de aumento com a concentração desse óxido. A banda de absorção K do bário faz com que o MAC aumente de 0,04 cm²/g, no concreto, para 4,4 cm²/g na amostra 10Ba.

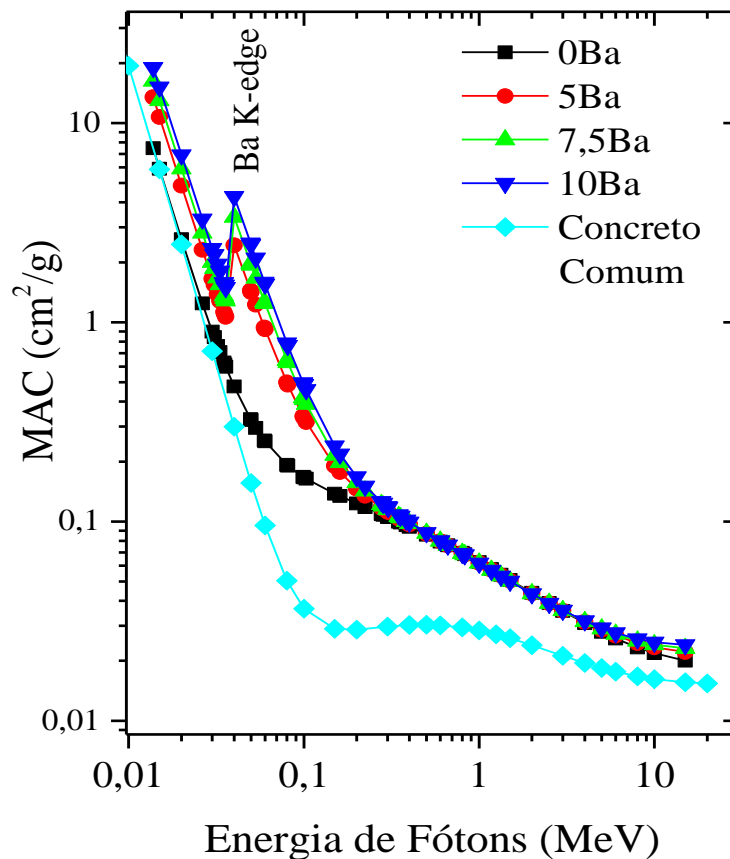


Figura 37- Coeficiente de atenuação de Massa (MAC) em função da energia de fótons (MeV) do concreto e das amostras de vidro borofosfato.

Do ponto de vista prático, restringindo a valores de energia de prática clínica, a Figura 38 mostra o comparativo para energias de 60 e 100 KeV. Para fótons com energia de 60 KeV o MAC das amostras vítreas aumentou de 0,252 cm^2/g (amostra 0Ba) para 1,556 cm^2/g (amostra 10Ba), valor 16 vezes o concreto, cujo MAC é 0,095 cm^2/g . Um aumento equivalente é verificado na energia de 100 KeV.

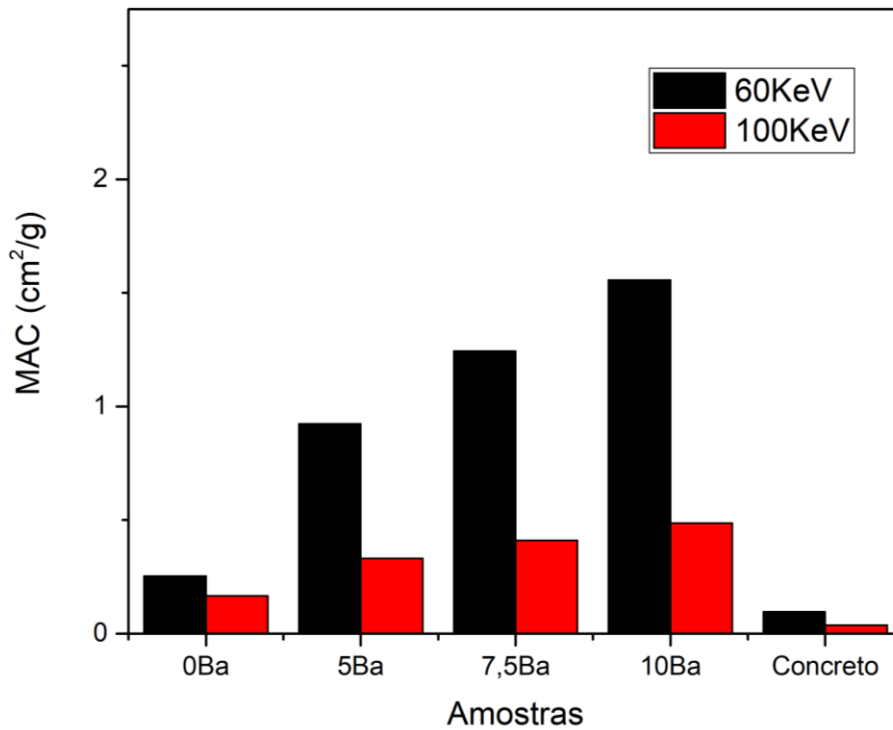


Figura 38-Coeficiente de atenuação de Massa (MAC) nas energias de 60KeV e 100 KeV do concreto e das amostras de vidro borofosfato.

5.2.8 Coeficiente de absorção óptico

Os espectros de absorção óptica dos vidros borofosfatos sintetizados estão apresentados na Figura 39.

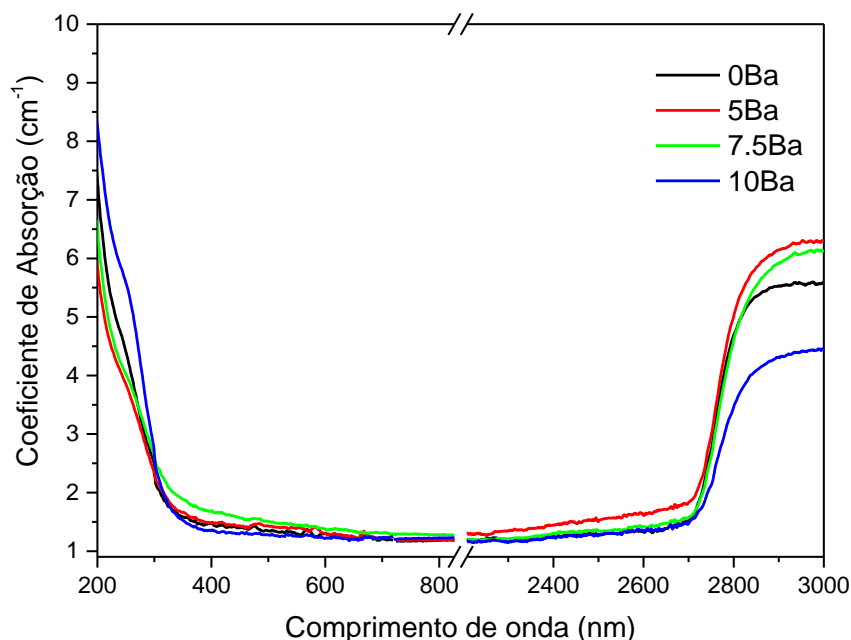


Figura 39- Espectros de absorção das amostras vítreas 0Ba;5Ba;7,5Ba e 10Ba.

Na Figura 39 é possível ver que a substituição de P_2O_5 e B_2O_3 por BaO não alterou significativamente os espectros das amostras, as quais apresentaram uma janela óptica similar, com transparência no intervalo de ~ 350 à ~ 2700 nm. Esta ampla transparência faz com que as matrizes vítreas desse sistema sejam candidatas a aplicações na área de óptica, como lentes, filtros, bem como dopadas com metais de transição e terras raras, para aplicações em fotônica. Além disso, tal transparência, aliada às suas boas propriedades para blindagem de radiação ionizante, tornam estes materiais bons candidatos para sua utilização na forma de portas e janelas de vidro, para aplicações em consultórios, clínicas e hospitais, por exemplo.

5.3 RESULTADOS DAS CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS DEPOIS DA IMERSÃO EM SBF

5.3.1 Medidas de pH

As medidas de pH exibidas na Figura 40 foram realizadas com a finalidade de observar as trocas iônicas entre o SBF e o vidro. Associa-se diretamente a interação destes a um dos indícios de que pode ter sucedido a conversão do vidro em hidroxiapatita.

A formação da camada de apatita no vidro ocorre quando há uma troca iônica com o meio SBF, acarretando mudanças no pH. O pH inicial da solução SBF, em que as fatias de vidro foram imersas, foi de 7,45, para todas as amostras imersas. A medida de pH foi realizada no SBF durante os 28 dias de imersão das amostras.

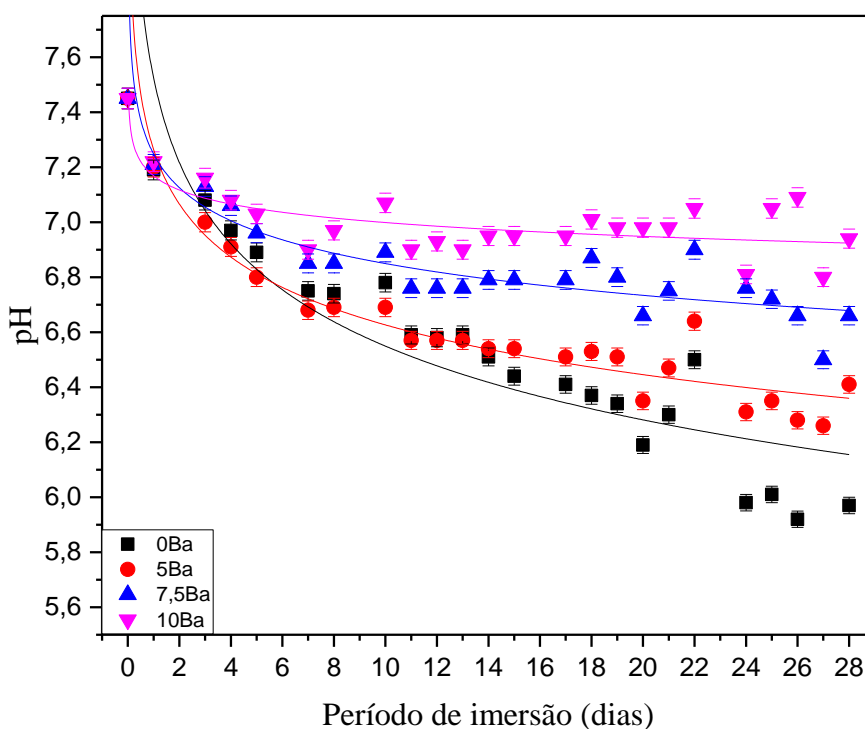


Figura 40: Medidas de pH para as amostras 0Ba, 5Ba, 7,5Ba e 10Ba, no período de 28 dias. A linha é um guia para os olhos.

Ao decorrer desses dias de imersão, o pH variou de 7,45 a 5,97 para a amostra 0Ba; de 7,45 a 6,41 para a amostra 5Ba; 7,45 a 6,66 para a amostra 7,5Ba; de 7,45 a 6,94 para amostra 10BaO.

Observa-se a redução do pH para todas as amostras nos primeiros dias, a partir do oitavo dia vê-se o pH começando a estabilizar nas amostras dopadas com maiores

concentrações de BaO. O pH da amostra 0Ba) manteve-se decaindo durante todo o experimento, sendo este o que apresentou mais queda em seu valor. O aumento da concentração de BaO aumenta a liberação de cátions para a solução, enquanto o incremento na taxa de liberação do ânion é diminuído [155]. O pH da solução da amostra 0Ba diminui do 1° ao 28° dias de imersão, enquanto as amostras com BaO a partir de 14 dias atingem um valor quase constante

O valor final do pH entre as amostras diminuiu com o aumento da concentração de bário, indicando um decréscimo da taxa de liberação iônica com o aumento dessa concentração. Isso sugere que a substituição de P_2O_5 e B_2O_3 por BaO torna as amostras menos reativas e que diferentes concentrações do óxido podem ser usadas para controlar as taxas de bioatividade das amostras.

A alta concentração do formador P_2O_5 nas amostras tem impacto quanto ao decaimento no pH, pois o P_2O_5 gera a alcalinidade causado pelos íons de sódio e cálcio [156]. Esse comportamento também está associado ao flúor, presente no CaF_2 , que interage nas trocas iônicas dos cátions diminuindo assim a quantidade de íons H^+ [157], pois o F^- pode atuar no lugar do íon OH^- [158].

5.3.2 Inspeção visual das amostras tratadas em SBF

As amostras imersas em SBF foram acompanhadas diariamente e inspecionadas visualmente. A partir do quarto dia de imersão, foi possível verificar uma leve camada esbranquiçada na superfície das amostras. Na Figura 41, é possível observar uma fatia da amostra 0Ba antes da imersão a qual está transparente. Após 14 dias de imersão pode-se observar uma leve camada branca na superfície, camada essa que teve aumento aos 21 dias e aos 28 dias. Na Figura 42, Figura 43 e Figura 44, é perceptível o crescimento progressivo de uma camada esbranquiçada, pode-se observar o crescimento da camada em todas as amostras, independente da concentração de BaO.



Figura 41: Foto da amostra 0Ba antes e depois da imersão em SBF. Da esquerda para a direita, Antes da Imersão, pós imersão por 14 dias, 21dias e 28 dias.



Figura 42: Foto da amostra 5Ba antes e depois da imersão em SBF. Da esquerda para a direita, Antes da Imersão, pós imersão por 14 dias, 21dias e 28 dias.

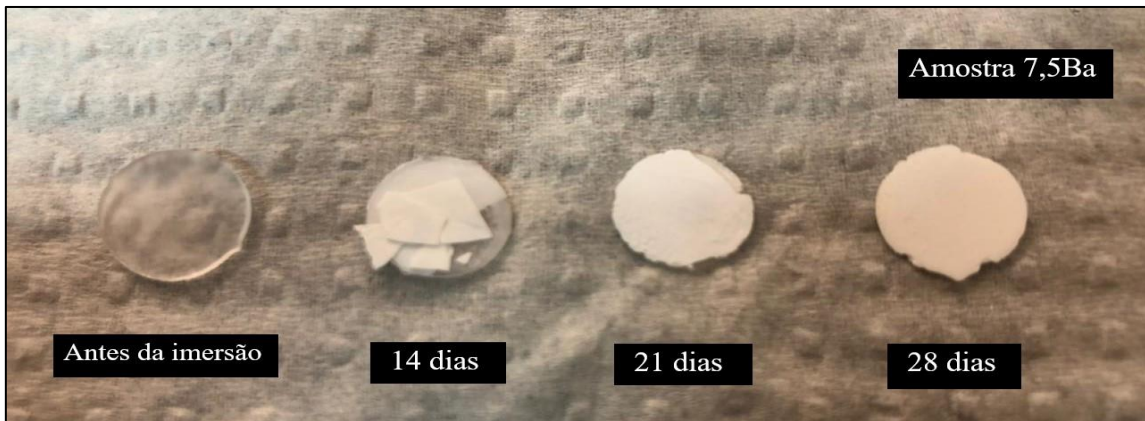


Figura 43: Foto da amostra 7,5Ba antes e depois da imersão em SBF. Da esquerda para a direita, Antes da Imersão, pós imersão por 14 dias, 21dias e 28 dias.

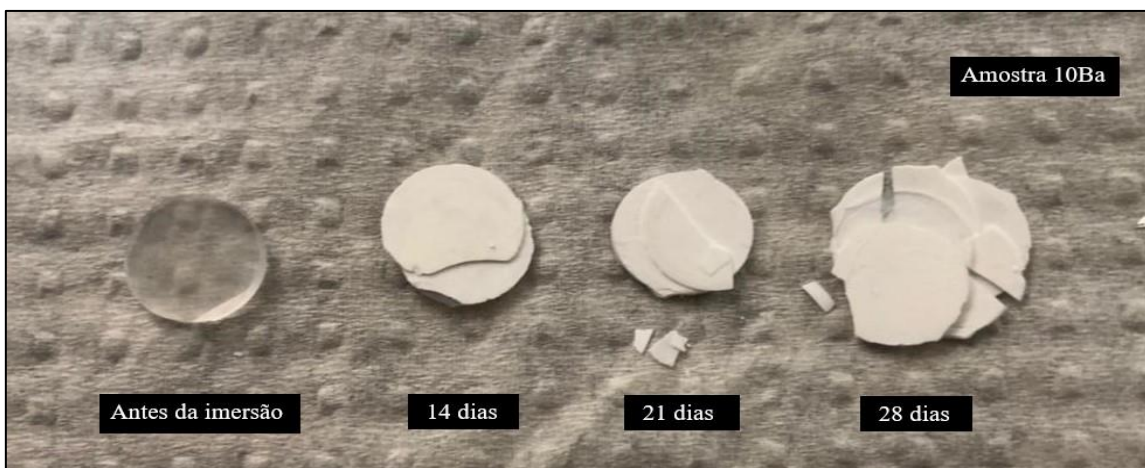


Figura 44: Foto da amostra 10Ba antes e depois da imersão em SBF. Da esquerda para a direita, Antes da Imersão, pós imersão por 14 dias, 21dias e 28 dias.

Para analisar a camada crescida na superfície dos vidros foram realizadas medidas de DRX e FTIR.

5.3.3 Difração de raios-X (DRX)

Nas Figura 45, Figura 46, Figura 47, Figura 48 e Figura 49, podem ser verificados os difratogramas de DRX obtidos para as amostras 0Ba;5Ba; 7,5Ba e 10Ba após a imersão por 0; 14; 21 e 28 dias em SBF.

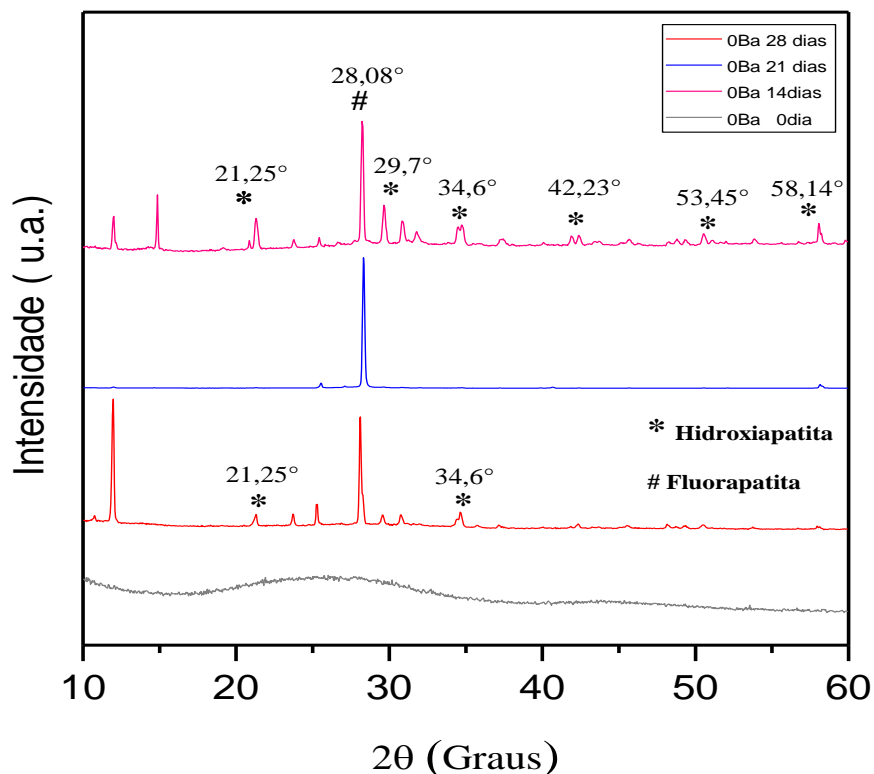


Figura 45: Difratogramas de raios-X das amostras 0Ba 0 dia antes da imersão e 0Ba 14 dias, 0Ba 21 dias e 0Ba 28 dias, após a imersão em SBF.

Para realizar a identificação dos compostos foram utilizados o software X'Pert HighScore Plus. O software X'Pert HighScore Plus identificou ângulos característicos de hidroxiapatita e fluorapatita, os ângulos exibidos na Tabela 5 são referentes a todas as amostras, acompanhados por seus respectivos códigos de referência.

Pode-se notar que há diferença entre o difratograma da amostra 0Ba imersa em SBF (por 14, 21 e 28 dias) e o da amostra não-imersa (0 dia). Observando a difração é possível confirmar a formação de hidroxiapatita, conforme os ângulos obtidos com o software X'Pert HighScore Plus: 21,25°; 23,78°; 29,40°; 29,7°; 30,9°; 31,9°; 34,61° e fluorapatita nos ângulos: 10, 69°; 28,08°; 34,60°; 40,65°; 37,46°.

Tabela 5- Ângulos de hidroxiapatita e fluorapatita localizados pelo software X'Pert HighScore Plus das amostras 0Ba, 5Ba, 7,5Ba e 10Ba.

Compostos	Ângulos	Códigos de referências
* Hidroxiapatita	20,94°;21,25°; 21,4°; 23,8°;28,6°; 29,40°;29,7°; 29,92°;30,9°; 31,80°;31,9°; 34,30°; 34,61°;42,23°; 49,13°; 53,45°.	00-001-1008
# Fluorapatita	10,69°; 28,08°; 28,17°; 31,6°;; 34,60°; 35,5°; 40,65°; 37,46°; 48, 1°.	00-002-0845

Nas figuras abaixo podem ser verificados os difratogramas de DRX obtidos para as amostras (0Ba, 5Ba, 7,5Ba e 10Ba) após imersão por 14, 21 e 28 dias em SBF.

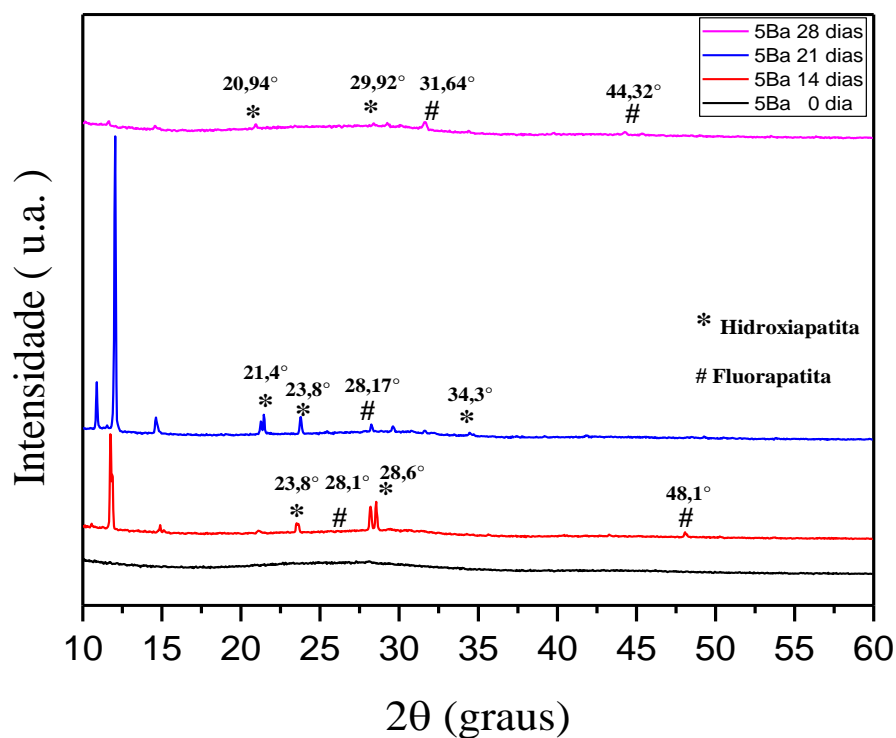


Figura 46: Difratogramas de raios-X das amostras 5Ba 0 dia, antes da imersão e 5BaO 14 dias, 5Ba 21 dias e 5Ba 28 dias, após a imersão em SBF.

Na Figura 46, é possível visualizar a formação de picos em $2\theta = 23,8^\circ$; $2\theta = 28,17^\circ$; $2\theta = 28,6^\circ$; $2\theta = 34,40^\circ$; $2\theta = 48,1^\circ$, respectivamente, que são associados à formação de apatitas na superfície do vidro. Nos ângulos $28,6^\circ$ e $48,1^\circ$ é possível confirmar a formação de Hidroxiapatita [156,157].

Para o ensaio de 21 dias, é possível identificar picos em $2\theta = 21,4^\circ$; $2\theta = 23,8^\circ$; $2\theta = 28,17^\circ$; $2\theta = 34,40^\circ$, indicando a presença de apatita e fluorapatita. Para o ensaio de 28 dias, podem ser observados os picos em $2\theta = 20,94^\circ$; $2\theta = 29,92^\circ$; indicando a presença de apatita e $2\theta = 31,64^\circ$; $44,32^\circ$ indicando a presença de fluorapatita. Visualiza-se a presença de dois picos em $23,8^\circ$ e $48,1^\circ$ que são pertencentes às apatitas HAp e FA [159]. Portanto, é confirmado a presença de HAp e FA.

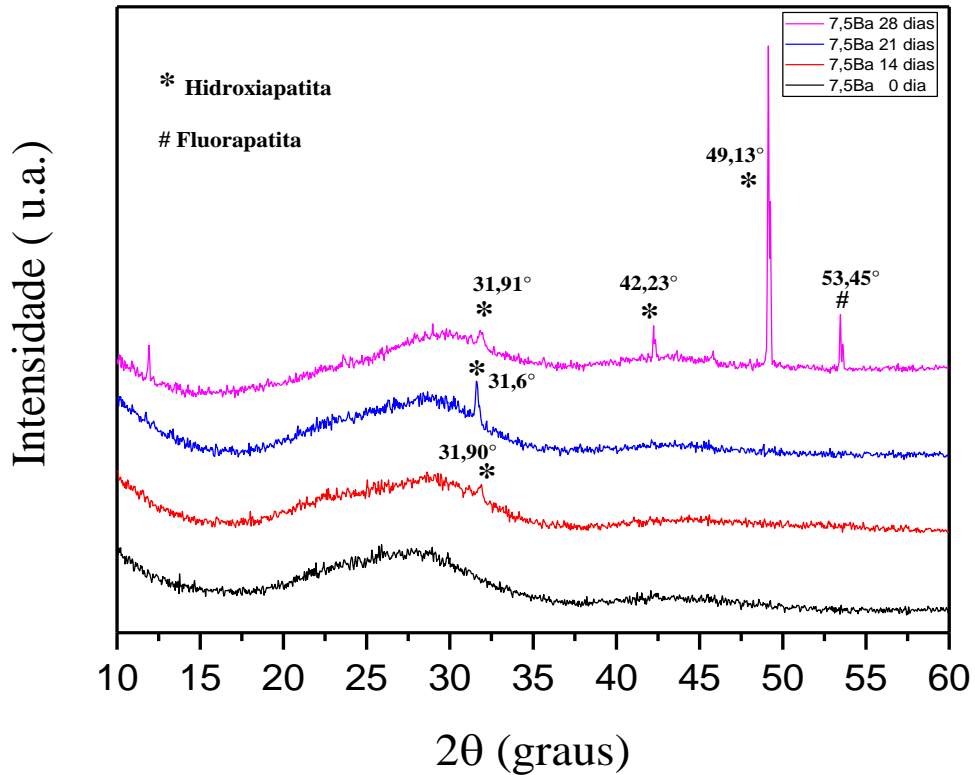


Figura 47: Difratogramas de raios-X das amostras 7,5Ba 0 dia, antes da imersão, 7,5Ba 14 dias, 7,5BaO 21 dias e 7,5Ba 28 dias após a imersão em SBF.

Na Figura 47, apresenta o DRX pós imersão da amostra de 7,5BaO. É possível verificar que a formação de HAp foi maior para tempos maiores, em comparação com as amostras de BaO concentração menores.

Para a amostra 7,5Ba, verifica-se que o difratograma correspondente a 14 dias apresentou pico em $2\theta = 31,80^\circ$ referente a formação de hidroxiapatita. Nota-se a presença de fluoroapatita nas amostras imersas de 21 dias em $2\theta = 31,6^\circ$ e hidroxiapatita em 28 dias $2\theta = 31,91^\circ$; $2\theta = 42,23^\circ$; $2\theta = 49,13^\circ$; $2\theta = 53,45^\circ$.

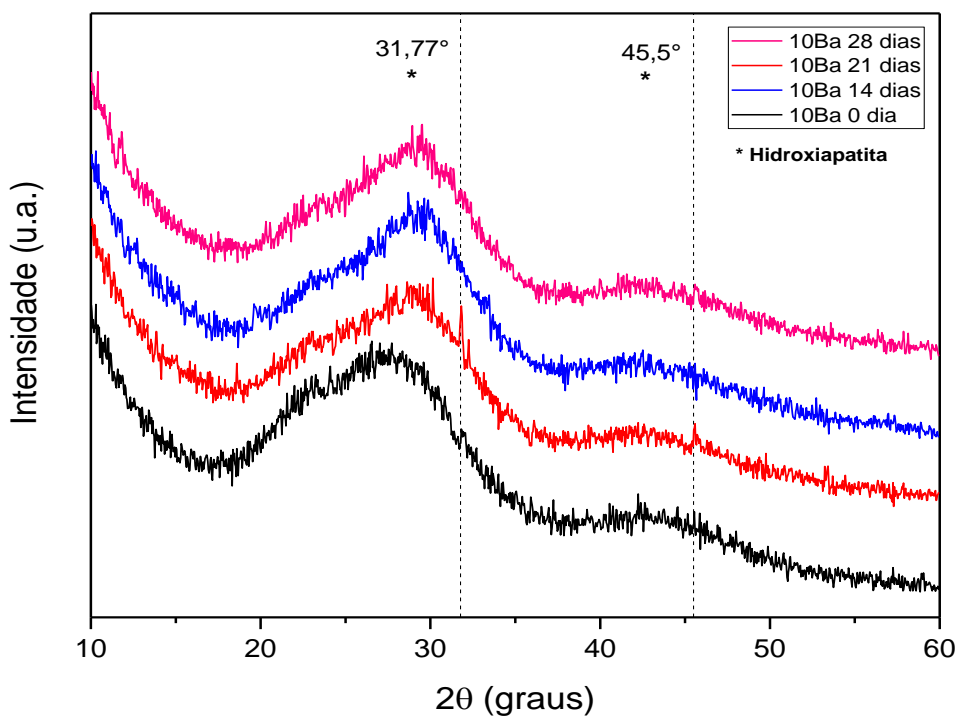


Figura 48: Difrátogramas de raios-X das amostras 10Ba 0dia, antes da imersão, 10Ba 14 dias, 10Ba 21 dias e 10BaO 28 dias após a imersão em SBF.

Na Figura 48, encontram-se os difratogramas para a amostra 10Ba após o tratamento em SBF. Foram encontrados picos em $2\theta = 31,77^\circ$ na amostra de 28 dias de imersão e $2\theta = 45,5^\circ$ para 14 dias de imersão, referente a hidroxiapatita.

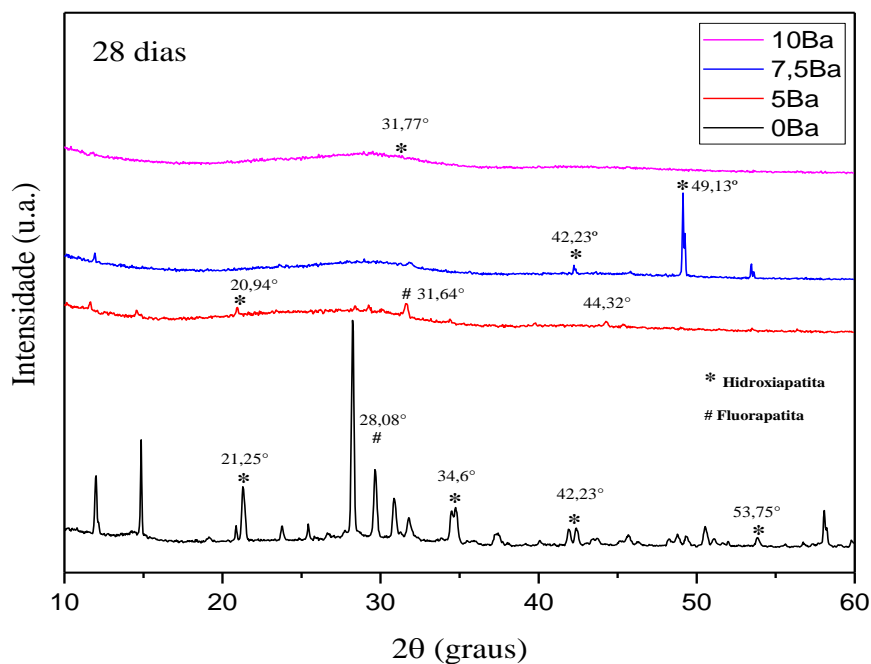


Figura 49- Difrátogramas de raios-X comparativo das amostras vitreas 0Ba, 5Ba, 7,5Ba e 10Ba após 28 dias de Imersão.

A Figura 49 mostra um gráfico comparativo de todas as amostras após 28 dias de imersão. É notável que houve redução na intensidade dos picos com o aumento da concentração de BaO, podendo ser atribuída à presença de fases de baixa cristalinidade.

5.3.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Para avaliar a formação da camada de hidroxiapatita e fluorapatita na superfície dos vidros foi utilizada a técnica de FTIR, complementando os resultados do DRX.

Os espectros de FTIR da camada superficial das fatias das amostras 0Ba, 5Ba, 7,5Ba e 10Ba, após a imersão em SBF por 14, 21 e 28 dias, assim como o espectro do vidro não imerso, para comparação, estão apresentados na Figura 50.

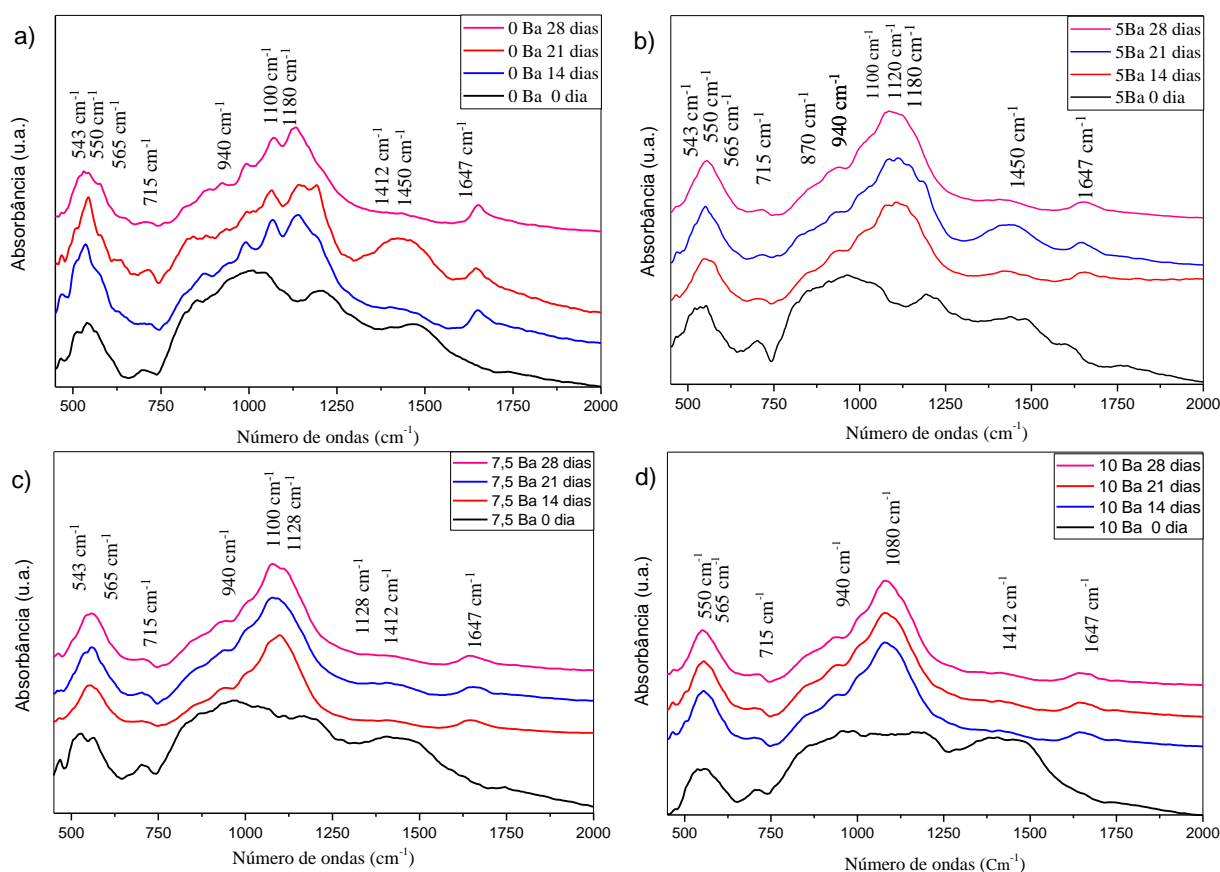


Figura 50- Espectros FTIR das amostras vítreas de borofosfato 0Ba, 5Ba, 7,5Ba e 10 Ba, após imersão de 0, 14, 21 e 28 dias.

Em todos os espectros na Figura 50 há a presença de uma banda com dois picos pouco intensos, centrados em 550 cm⁻¹ e 565 cm⁻¹, essa banda indica a formação de hidroxiapatita [142,151,160,161] sendo atribuída à ressonância P-O no grupo PO₄ [160].

Os ombros localizados em 870 cm^{-1} (no gráfico b) e em 940 cm^{-1} podem estar relacionados ao grupo PO_4^{3-} , sendo característicos da presença de fluorapatita e fluorohidroxiapatita [142]. O pico localizado em 1450 cm^{-1} pertence à ressonância da ligação C-O em CO_3^{2-} [63,69,70].

Na Tabela 6, está sendo exibido as atribuições de bandas para os espectros de FTIR das amostras pós imersão em SBF.

Tabela 6- Atribuições feitas para os espectros de FTIR referente as amostras pós imersão em SBF.

Banda (cm^{-1})	Atribuições	Referencias
507	Vibração de íons metálicos Ca+, Na+	[156,160,161]
543, 550 e 565	Ligação ressonante P-O dos grupos PO_4	[142,161]
715	Flexão do B-O de unidades BO_3	[162]
870, 940, 1042 e 1100	Estiramento assimétrico da ligação P-O dos grupo PO_4 para a HAp e FAp.	[163]
1120, 1128	Vibrações B-O tipo stretching em unidades BO_4 .	[162,164]
1450	Ressonância da ligação C-O em CO_3^{2-}	[122,144,160]
1647	Grupos OH-	[10,161]

Ainda sobre a Figura 50, O pico centrado em 715 cm^{-1} é atribuído a combinação de deformação angulares das ligações B-O-B na rede dos borofosfatos e dos oxigênios ligados em grupos BO_3 [122,165]. O pico centrado em 1647 cm^{-1} é associado ao grupo OH da banda da água [10,166] sendo atribuída à ressonância P-O no grupo PO_4 [160].

Na Figura 51, apresenta-se um comparativo dos espectros de todas as amostras de vidro borofosfato após 28 dias de imersão em SBF. As bandas em 550 cm^{-1} são atribuídas ao grupo PO_4 [142,161] e 1100 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação P-O dos grupos PO_4 para HAp e FAp [163] apresentaram um aumento na definição dos picos conforme o aumento no teor de óxido de bário e para a banda 1647 cm^{-1} atribuída aos grupos OH- [10,161] houve uma diminuição.

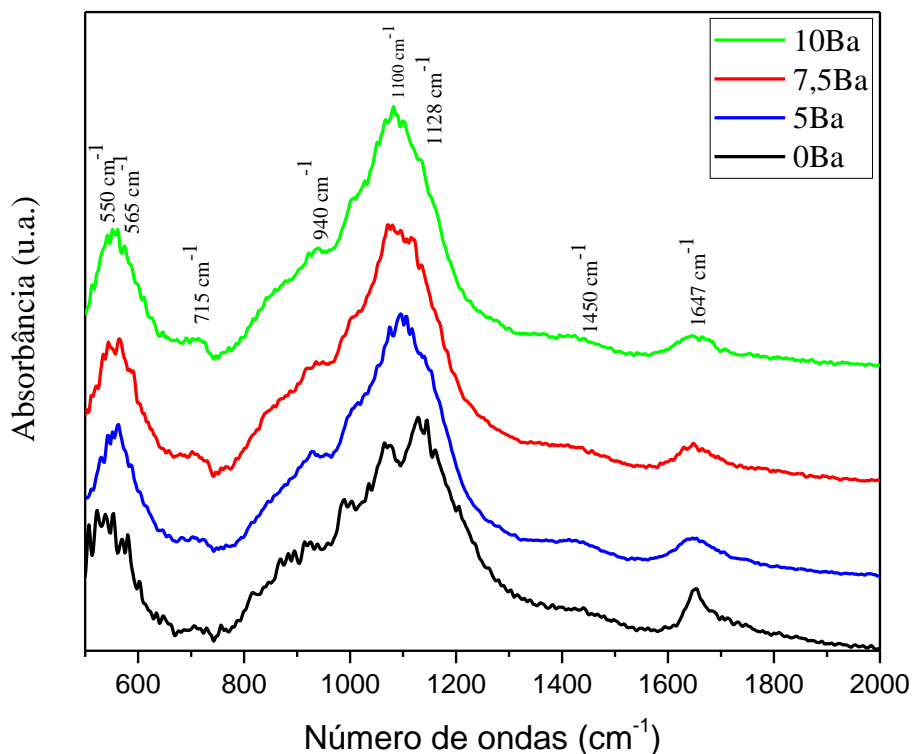


Figura 51- Comparativo dos espectros FTIR das amostras vítreas de borofosfato 0Ba, 5Ba 7,5Ba e 10Ba, após 28 dias de imersão em SBF.

CAPÍTULO 6: CONCLUSÃO

Neste trabalho investigou-se a influência do BaO, na radiopacidade, bioatividade e blindagem de radiação ionizante dos vidros bioativos borofosfatos que foram sintetizados pelo método fusão/resfriamento. Os resultados de densidade demonstraram um aumento linear que está relacionado com a substituição do P_2O_5 e B_2O_3 por BaO, pois o BaO tem peso molecular maior do que P_2O_5 e B_2O_3 . Por meio de análise de DRX, antes da imersão, foi confirmada a natureza amorfa das amostras vítreas. Os espectros FTIR dos vidros demonstram quebra da rede vítrea com a substituição P_2O_5 e B_2O_3 por BaO, A fração N_4 mostra um aumento nas estruturas BO_4 para as amostras 0Ba; 5Ba e 7,5Ba, já para a amostra com 10Ba ocorre uma anomalia do boro onde ocorre conversão na estrutura de BO_4 para BO_3 . Os resultados da radiografia desmontaram que o BaO torna este biomaterial mais radiopaco, permitindo distingui-lo dos tecidos celulares *in vivo* em radiografias. Para blindagem de radiação ionizante na região de baixa energia dos raios-X (60KeV), a atenuação é notavelmente aumentada com o teor de BaO e atinge um valor de até 16 vezes o do concreto comum para a amostra 10Ba. Os espectros de absorção óptica apresentaram uma boa janela de transparência, o que torna os vidros estudados candidatos a serem utilizados na área de óptica e fotônica, além de poderem ser utilizados na forma de portas e janelas para blindagem de radiação ionizante. Os resultados de FTIR e DRX, após a imersão em SBF, confirmam a bioatividade dos vidros estudados. Os espectros FTIR mostram dois picos característicos da Hap. A diminuição nos valores de pH das amostras em contato com solução SBF ocorre por conta do aumento da concentração de BaO que aumenta a liberação de cátions para a solução, enquanto o incremento na taxa de liberação do ânion é diminuído. Os resultados de DRX mostram a presença de Hap e Fap para as amostras 0Ba, 5Ba e 7,5Ba e para a amostra 10Ba foi identificado formação apenas de Hap.

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, constatou-se os vidros borofosfatos dopados com bário são materiais com potencial para aplicações biológicas, tendo como destaque a amostra 5Ba, apresentando maior formação de HAp e FAp. A radiopacidade proporcionada pela substituição do P_2O_5 e B_2O_3 por BaO facilita a detecção de saliências, vazios e outros defeitos, e a verificação do tempo de total transformação desse material em apatita, principal mineral presente nos tecidos ósseos. Além disso, estes vidros também podem substituir em igual, ou superior, efetividade os atenuadores a base de concreto em blindagem de radiação ionizante.

CAPÍTULO 8: PERSPECTIVAS

Para que os vidros bioativos borofosfatos tornem-se comercializados são necessárias diversas etapas de estudos para que sua aplicação como reconstituente ósseos seja eficaz e principalmente segura para o hospedeiro.

As perspectivas para trabalhos futuros incluem:

a) Realizar cristalização controlada das amostras vítreas para obtenção de vitrocerâmica (em andamento);

b) Realizar caracterização das amostras vítreas cristalizadas por meio de DRX e FTIR (em andamento);

c) Realizar o estudo de citotoxicidade das amostras (em andamento).

REFERÊNCIAS

- [1] L. Ratke, *Materials Sciences*, (1980) 297–340.
- [2] Cruz ACC, Silva JCZ, Pilatti GL, Santos FA., Use of Bioactive Glasses as Bone Graft Substitutes- A Review Of Literature., *Revista de Odontologia Da Universidade Cidade de São Paulo*. 18 (2006) 287–95.
- [3] E.L.G. Medeiros, A.M.C. Santos, E.S. Medeiros, R.R. Menezes, Scaffolds de Vidros Bioativos: Desenvolvimento de Estruturas Bioativas Nanoestruturadas, *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*. (2018) 152–167. www.ufcg.edu.br.
- [4] CT. Laurencin, K. Y, *Regenerative Engineering*, 2013. <https://doi.org/10.1201/b14925>.
- [5] L.L. Hench, The story of Bioglass®, *J Mater Sci Mater Med*. 17 (2006) 967–978. <https://doi.org/10.1007/s10856-006-0432-z>.
- [6] L.L. Hench, Bioceramics: from concept to clinic. *J Am Ceram Soc*. 1993;72:93-98., *Journal of the American Ceramic Society*. 74 (1991) 1487–1510.
- [7] S. Abdollahi, A.C.C. Ma, M. Cerruti, Surface transformations of bioglass 45S5 during scaffold synthesis for bone tissue engineering, *Langmuir*. 29 (2013) 1466–1474. <https://doi.org/10.1021/la304647r>.
- [8] H. Wang, S. Zhao, W. Xiao, J. Xue, Y. Shen, J. Zhou, W. Huang, M.N. Rahaman, C. Zhang, D. Wang, Influence of Cu doping in borosilicate bioactive glass and the properties of its derived scaffolds, *Materials Science and Engineering C*. 58 (2016) 194–203. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.08.027>.
- [9] Roger F. Brown, Mohamed N. Rahaman, Agatha B. Dwilewicz, Wenhui Huang, Delbert E. Day, Yadong Li, B. Sonny Ba, Effect of borate glass composition on its conversion to hydroxyapatite and on the proliferation of MC3T3-E1 cells, *J Biomed Mater Res*. 27/02. (2008). <https://doi.org/10.1002/jbm.a.31679>.
- [10] T. Kokubo, Bioactive glass ceramics: properties and applications, *Biomaterials*. 12 (1991) 155–163. [https://doi.org/10.1016/0142-9612\(91\)90194-F](https://doi.org/10.1016/0142-9612(91)90194-F).
- [11] K. Tadashi, Surface chemistry of bioactive glass-ceramics, *J Non Cryst Solids*. 120 (1990) 138–151. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(90\)90199-V](https://doi.org/10.1016/0022-3093(90)90199-V).
- [12] T. Kokubo, H. Kushitani, S. Sakka, T. Kitsugi, T. Yamamuro, Solutions able to reproduce in vivo surface-structure changes in bioactive glass-ceramic A-W3, *J Biomed Mater Res*. 24 (1990) 721–734. <https://doi.org/10.1002/jbm.820240607>.

- [13] T. Kokubo, H. Takadama, How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?, *Biomaterials*. 27 (2006) 2907–2915. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.01.017>.
- [14] L.L. Hench, *Bioactive glasses: Gene activation*, 2013. https://doi.org/10.1142/9781908977168_0004.
- [15] G. National, H. Pillars, *Bio-Glasses: An Introduction*, 2012.
- [16] Y.C. Fredholm, N. Karpukhina, D.S. Brauer, J.R. Jones, R. v. Law, R.G. Hill, Influence of strontium for calcium substitution in bioactive glasses on degradation, ion release and apatite formation, *J R Soc Interface*. 9 (2012) 880–889. <https://doi.org/10.1098/rsif.2011.0387>.
- [17] E. Gentleman, Y.C. Fredholm, G. Jell, N. Lotfibakhshaiesh, M.D. O’Donnell, R.G. Hill, M.M. Stevens, The effects of strontium-substituted bioactive glasses on osteoblasts and osteoclasts in vitro, *Biomaterials*. 31 (2010) 3949–3956. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2010.01.121>.
- [18] N.D. Evans, E. Gentleman, X. Chen, C.J. Roberts, J.M. Polak, M.M. Stevens, Extracellular matrix-mediated osteogenic differentiation of murine embryonic stem cells, *Biomaterials*. 31 (2010) 3244–3252. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2010.01.039>.
- [19] N.O. Glasses, *Synthesis , Characterization , and Molecular Dynamics Simulation Of*, (2002) 9753–9760.
- [20] G. Lusvardi, G. Malavasi, L. Menabue, M.C. Menziani, A. Pedone, U. Segre, V. Aina, A. Perardi, C. Morterra, F. Boccafoschi, S. Gatti, M. Bosetti, M. Cannas, Properties of zinc releasing surfaces for clinical applications, *J Biomater Appl*. 22 (2008) 505–526. <https://doi.org/10.1177/0885328207079731>.
- [21] M. Azevedo, G., Jell, O’Donnell MD, Law RV, Hill RG, M. & Stevens, Synthesis and characterizations of hypoxia-mimicking bioactive glasses for skeletal regeneration, *J Mater Chem*. 20 (2010). <https://doi.org/10.1039/c0jm01111h>.
- [22] F.G. Aguilar, L. da Fonseca Roberti Garcia, H.L. Rossetto, L.C. Pardini, F. de Carvalho Panzeri Pires-De-Souza, Radiopacity evaluation of calcium aluminate cement containing different radiopacifying agents, *J Endod*. 37 (2011) 67–71. <https://doi.org/10.1016/j.joen.2010.10.001>.
- [23] R.R. Vivian, R. Ordinola-Zapata, C.M. Bramante, N. Bernardineli, R.B. Garcia, M.A. Hungaro Duarte, I.G. de Moraes, Evaluation of the radiopacity of some commercial and experimental root-end filling materials, *Oral Surgery, Oral*

- Medicine, Oral Pathology, Oral Radiology and Endodontology. 108 (2009) e35–e38. <https://doi.org/10.1016/j.tripleo.2009.07.037>.
- [24] M. Tanomaru-Filho, G.F. da Silva, M.A.H. Duarte, M. Gonçalves, J.M.G. Tanomaru, Radiopacity evaluation of root-end filling materials by digitization of images, *Journal of Applied Oral Science*. 16 (2008) 376–379. <https://doi.org/10.1590/S1678-77572008000600004>.
- [25] R.B. Ermis, D. Yildirim, G. Yildiz, O. Gormez, Radiopacity evaluation of contemporary resin composites by digitization of images, *Eur J Dent*. 8 (2014) 342–347. <https://doi.org/10.4103/1305-7456.137644>.
- [26] D.H. Pashley, Consideration of dentine permeability in cytotoxicity testing, *Int Endod J*. 21 (1988) 143–154. <https://doi.org/doi:10.1111/j.1365-2591.1988.tb00968.x>.
- [27] M., V.M.& C.G.S. range order in the network of the borophosphate glasses: R. results. *J.Non.Cryst.S.*, (1987). [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(87\)80180-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(87)80180-1).
- [28] N. Huebsch, D.J. Mooney, Inspiration and application in the evolution of biomaterials, *Nature*. 462 (2009) 426–432. <https://doi.org/10.1038/nature08601>.
- [29] DF Williams, *Definitions in Biomaterials*, Ed. Elsevier. (1987) 414–414. <https://doi.org/10.1002/pol.1988.140260910>.
- [30] C.S. Oliveira, M. Nascimento, E. de Almeida Junior, M. Crusoé, P. Bahia, F.P. Rosa, Avanços e aplicações da bioengenharia tecidual, *Revista de Ciências Médicas e Biológicas*. 9 (2010) 28. <https://doi.org/10.9771/cmbio.v9i1.4729>.
- [31] Buddy D. Ratner, Allan S. Hoffman, Frederick J. Schoen, and Jack E., Lemons Eds, *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*, (2004).
- [32] Y. Tabata, Biomaterial technology for tissue engineering applications, *J R Soc Interface*. 6 (2009). <https://doi.org/10.1098/rsif.2008.0448.focus>.
- [33] C. Romagnoli, Adipose mesenchymal stem cells in the field of bone tissue engineering, *World J Stem Cells*. 6 (2014) 144. <https://doi.org/10.4252/wjsc.v6.i2.144>.
- [34] R.O. Ritchie, M.J. Buehler, P. Hansma, Built primarily from collagen molecules, mineral, *American Institute of Physics*. (2009). www.physicstoday.org.
- [35] K. Lin, J. Chang, Structure and properties of hydroxyapatite for biomedical applications, in: *Hydroxyapatite (Hap) for Biomedical Applications*, Elsevier, 2015: pp. 3–19. <https://doi.org/10.1016/b978-1-78242-033-0.00001-8>.

- [36] A. Shavandi, A.E.D.A. Bekhit, Z. Sun, A. Ali, A review of synthesis methods, properties and use of hydroxyapatite as a substitute of bone, *Journal of Biomimetics, Biomaterials and Biomedical Engineering*. 25 (2015) 98–117. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JBBBE.25.98>.
- [37] A. Szcześ, L. Hołysz, E. Chibowski, Synthesis of hydroxyapatite for biomedical applications, *Adv Colloid Interface Sci*. 249 (2017) 321–330. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.04.007>.
- [38] S.C. Mojumdar, J. Kozánková, J. Chocholoušek, J. Majling, D. Fábryová, Fluorapatite- Material for medicineE Growth, morphology and thermoanalytical properties, *J Therm Anal Calorim*. 78 (2004) 73–82.
- [39] E. Ciliberto, G. Spoto, Holder Holder Ti Ti (211) (112) (300) Fluorapatite coatings by metal organic chemical vapor deposition, 1997.
- [40] A. Al-Noaman, N. Karpukhina, S.C.F. Rawlinson, R.G. Hill, Effect of FA on bioactivity of bioactive glass coating for titanium dental implant. Part I: Composite powder, *J Non Cryst Solids*. 364 (2013) 92–98. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.11.051>.
- [41] K.A. Bhadang, K.A. Gross, Influence of fluorapatite on the properties of thermally sprayed hydroxyapatite coatings, *Biomaterials*. 25 (2004) 4935–4945. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.02.043>.
- [42] N. Ignjatovic, S. Tomic, M. Dakic, M. Miljkovic, M. Plavsic, D. Uskokovic, Synthesis and properties of hydroxyapatite/poly-L-lactide composite biomaterials, Elsevier Science Ltd. . (1999) 809–816.
- [43] T. Kokubo, H. Takadama, Simulated Body Fluid (SBF) as a Standard Tool to Test the Bioactivity of Implants, in: *Handb. Biominer.*, Wiley-VCH Verlag Gm& Co. KGaA, Weinheim, 2007. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9783527619443.ch51>.
- [44] T. Kokubo, H. Takadama, How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?, *Biomaterials*. 27 (2006) 2907–2915. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.01.017>.
- [45] M. Todo, S.D. Park, K. Arakawa, Y. Takenoshita, Relationship between microstructure and fracture behavior of bioabsorbable HA/PLLA composites, *Compos Part A Appl Sci Manuf*. 37 (2006) 2221–2225. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.10.001>.

- [46] K.B. Mundstock, A.P. Novaes De Oliveira, D. Hotza, S.O. Rogero, Evaluation of the biocompatibility of glass and glass ceramics of the SNCP(SiO₂-Na₂O-CaO-P₂O₅), 2012.
- [47] CT. Laurencin, Khan. Y, *Regenerative Engineering*, 4 (2012). <https://doi.org/10.1126/scitranslmed.3004467>.
- [48] Larry L Hench, *An introduction to bioceramics*, 2013.
- [49] L. Hench, R.J. Splinter, W.C. Allen, T.K. Greenlee, Bonding Mechanisms at the Interface of Ceramic Prosthetic Materials, *Jornal of Biomedical and Material*. (1971) 117–141.
- [50] L.L. Hench, The story of Bioglass®, in: *J Mater Sci Mater Med*, 2006: pp. 967–978. <https://doi.org/10.1007/s10856-006-0432-z>.
- [51] L.L. Hench, *Biomaterials: a forecast for the future*, 1998.
- [52] S. Franz, S. Rammelt, D. Scharnweber, J.C. Simon, Immune responses to implants - A review of the implications for the design of immunomodulatory biomaterials, *Biomaterials*. 32 (2011) 6692–6709. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2011.05.078>.
- [53] A.M. Deliormanli, Size-dependent degradation and bioactivity of borate bioactive glass, *Ceram Int*. 39 (2013) 8087–8095. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.03.081>.
- [54] R.F. Brown, M.N. Rahaman, A.B. Dwilewicz, W. Huang, D.E. Day, Y. Li, B.S. Bal, Effect of borate glass composition on its conversion to hydroxyapatite and on the proliferation of MC3T3-E1 cells, *J Biomed Mater Res A*. 88 (2009) 392–400. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.31679>.
- [55] R.S. Almeida, M.H. Prado da Silva, D. Navarro da Rocha, I.I.A. Ribeiro, A.A. Barbosa Júnior, F.B. Miguel, F.P. Rosa, Regeneration of a critical bone defect after implantation of biphasic calcium phosphate - β -tricalcium phosphate/calcium pyrophosphate - And phosphate bioactive glass, *Ceramica*. 66 (2020) 119–125. <https://doi.org/10.1590/0366-69132020663782707>.
- [56] J.R. Jones, Reprint of: Review of bioactive glass: From Hench to hybrids, *Acta Biomater*. 23 (2015) S53–S82. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2015.07.019>.
- [57] I.K. Karoussis, K. Kyriakidou, J. Papaparaskevas, I.A. Vrotsos, M. Simopoulou, G.A. Kotsakis, Osteostimulative calcium phosphosilicate biomaterials partially restore the cytocompatibility of decontaminated titanium surfaces in a peri-

- implantitis model, *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* 106 (2018) 2645–2652. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.34081>.
- [58] A.S.P. Atmann, Desenvolvimento e caracterização de adesivo ortodôntico contendo triazina e vidro bioativo nióbio-fosfato., 2015.
- [59] Shelby, *Introduction to Glass Science and Technology Second Edition*, 2^a, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2005. <https://doi.org/https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- [60] P. Kaur, G.P. Singh, S. Kaur, D.P. Singh, Modifier role of cerium in lithium aluminium borate glasses, *J Mol Struct.* 1020 (2012) 83–87. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.03.053>.
- [61] W.H. Zachariasbn, The Atomic Arrangement in Glass, *Jornal Da American Chemical Society.* (1932) 3841–3851. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ja01349a006>.
- [62] Krogh-Moe, J. Structural interpretation of melting point depression in the, 1962.
- [63] V. Stanić, Boron-containing bioactive glasses for bone regeneration, in: *Biomedical, Therapeutic and Clinical Applications of Bioactive Glasses*, Elsevier, 2018: pp. 219–249. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102196-5.00008-2>.
- [64] F. Muñoz, L. Montagne, L. Pascual, A. Durán, Composition and structure dependence of the properties of lithium borophosphate glasses showing boron anomaly, *J Non Cryst Solids.* 355 (2009) 2571–2577. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.09.013>.
- [65] W.C. Lepry, S.N. Nazhat, The anomaly in bioactive sol-gel borate glasses, *Mater Adv.* 1 (2020) 1371–1381. <https://doi.org/10.1039/d0ma00360c>.
- [66] M. (1990). Weber, Science and technology of laser glass., *Jornal of Non-Crystalline Solids.* (1990) 208–222. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(90\)90786-1](https://doi.org/10.1016/0022-3093(90)90786-1).
- [67] D.H. (aut.), M.L. (eds.) R. Dupree, *Glasses and Glass-Ceramics*, Springer Holanda, Springer Netherlands, 1989. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-0817-8>.
- [68] Steve W, Martin, *Ionic Conduction in Phosphate Glasses*, 1991.
- [69] I. Luis Albrecht, Vidro borofosfato como substrato ativo para o crescimento de nanopartículas de óxido de cobre aplicado na hidroxilação do fenol por peróxido de hidrogênio *Químicos*, 2018. <https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/24426/1/vidroborofosfatosubstratoativo.pdf> (accessed April 28, 2022).

- [70] R.N. Oosterbeek, K.I. Margaronis, X.C. Zhang, S.M. Best, R.E. Cameron, Non-linear dissolution mechanisms of sodium calcium phosphate glasses as a function of pH in various aqueous media, *J Eur Ceram Soc.* 41 (2021) 901–911. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.08.076>.
- [71] D. Carta, D. Qiu, P. Guerry, I. Ahmed, E.A. Abou Neel, J.C. Knowles, M.E. Smith, R.J. Newport, The effect of composition on the structure of sodium borophosphate glasses, *J Non Cryst Solids.* 354 (2008) 3671–3677. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.04.009>.
- [72] A. Saranti, I. Koutselas, M.A. Karakassides, Bioactive glasses in the system CaO-B₂O₃-P₂O₅: Preparation, structural study and in vitro evaluation, *J Non Cryst Solids.* 352 (2006) 390–398. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.01.042>.
- [73] J.C. Knowles, Phosphate based glasses for biomedical applications, *J Mater Chem.* 13 (2003) 2395–2401. <https://doi.org/10.1039/b307119g>.
- [74] D. Carta, D.M. Pickup, J.C. Knowles, M.E. Smith, R.J. Newport, Sol-gel synthesis of the P₂O₅-CaO-Na₂O-SiO₂ system as a novel bioresorbable glass, *J Mater Chem.* 15 (2005) 2134–2140. <https://doi.org/10.1039/b414885a>.
- [75] I. Ahmed, M. Lewis, I. Olsen, J.C. Knowles, Phosphate glasses for tissue engineering: Part 2. Processing and characterisation of a ternary-based P₂O₅-CaO-Na₂O glass fibre system, *Biomaterials.* 25 (2004) 501–507. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00547-7](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00547-7).
- [76] I. Ahmed, M. Lewis, I. Olsen, J.C. Knowles, Phosphate glasses for tissue engineering: Part 1. Processing and characterisation of a ternary-based P₂O₅-CaO-Na₂O glass system, *Biomaterials.* 25 (2004) 491–499. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00546-5](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00546-5).
- [77] S. Majumdar, S.K. Hira, H. Tripathi, A.S. Kumar, P.P. Manna, S.P. Singh, S. Krishnamurthy, Synthesis and characterization of barium-doped bioactive glass with potential anti-inflammatory activity, *Ceram Int.* 47 (2021) 7143–7158. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.068>.
- [78] J. Singh, V. Kumar, Y.K. Vermani, M.S. Al-Buriahi, J.S. Alzahrani, T. Singh, Fabrication and characterization of barium based bioactive glasses in terms of physical, structural, mechanical and radiation shielding properties, *Ceram Int.* (2021). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.188>.
- [79] K.M. Lachowski, S.B. Botta, C.A. Lascala, A.B. Matos, M.A.P. Sobral, Study of the radio-opacity of base and liner dental materials using a digital radiography

- system, *Dentomaxillofacial Radiology*. 42 (2013).
<https://doi.org/10.1259/dmfr.20120153>.
- [80] F.M. Collares, F.A. Ogliari, G.S. Lima, V.R.C. Fontanella, E. Piva, S.M.W. Samuel, Ytterbium trifluoride as a radiopaque agent for dental cements, *Int Endod J*. 43 (2010) 792–797. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2591.2010.01746.x>.
- [81] G. Pekkan, A. Aktas, K. Pekkan, Comparative radiopacity of bone graft materials, *Journal of Cranio-Maxillofacial Surgery*. 40 (2012) e1. <https://doi.org/10.1016/j.jcms.2011.01.018>.
- [82] A.M.A. Mostafa, S.A.M. Issa, M.I. Sayyed, Gamma ray shielding properties of PbO-B₂O₃-P₂O₅ doped with WO₃, *J Alloys Compd*. 708 (2017) 294–300. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.303>.
- [83] Luigi. Ambrosio, H Ylanen - *Bioactive Glasses_ Materials, Properties and Applications (Woodhead Publishing in Materials)*-Woodhead Publishing (2011), CRC Press, 2010.
- [84] R. Boccaccini, S. Brauer, L. Hupa, *Bioactive Glasses Fundamentals, Technology and Applications*, in: 2016: pp. P001–P004. <https://doi.org/10.1039/9781782622017-fp001>.
- [85] Y. Yang, S.M. Dorsey, M.L. Becker, S. Lin-Gibson, G.E. Schumacher, G.M. Flaim, J. Kohn, C.G. Simon, X-ray imaging optimization of 3D tissue engineering scaffolds via combinatorial fabrication methods, *Biomaterials*. 29 (2008) 1901–1911. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.12.042>.
- [86] D.C. Watts, *Radiopacity vs. composition of some barium and strontium glass composites*, 1987.
- [87] W.M. Haynes, D.R. Lide, T.J. Bruno, *CRC Handbook of Chemistry and Physics* 97 th Edition, n.d.
- [88] N.L. Chacko, S. Abraham, H.N.S. Rao, N. Sridhar, N. Moon, D.H. Barde, A Clinical and Radiographic Evaluation of Periodontal Regenerative Potential of PerioGlas®: A Synthetic, Resorbable Material in Treating Periodontal Infrabony Defects., *J Int Oral Health*. 6 (2014) 20–6. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25083028><http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=PMC4109250>.
- [89] J.R. Carvalho-Junior, L. Correr-Sobrinho, A.B. Correr, M.A.C. Sinhoreti, S. Consani, M.D. Sousa-Neto, Radiopacity of root filling materials using digital

- radiography, *Int Endod J.* 40 (2007) 514–520. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2591.2007.01246.x>.
- [90] S. Gu, B.J. Rasimick, A.S. Deutsch, B.L. Musikant, Radiopacity of dental materials using a digital X-ray system, *Dental Materials.* 22 (2006) 765–770. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2005.11.004>.
- [91] D.P.D.E. Alumínio, G. Andraus, S. de Azambuja, J. Armando, F. Henrique, S. Aparecido, P.H. Couto, Estudo radiográfico da densidade Óssea, utilizando diferentes penetrômetros de alumínio., (2007) 299–304.
- [92] S. de A. Berti, P.H.C. Souza, F.H. Westphalen, V.P.D. Westphalen, W.D. Martins, S.A. Ignácio, Radiographic study of relative bone density of the retromolar region in pixels and aluminum equivalent milimeters., *Revista Odonto Ciência-Fac. Odonto/PUCRS.* 49 (2005).
- [93] Knezovic, D. Zlataric, A. Celebic, Clinical bone densitometric evaluation of the mandible in removable denture wearers dependent on the morphology of the mandibular cortex, *The Journal of Prothetic Dentistry.* 90 (2003).
- [94] T.E. Southard, K.A. Southard, *Detection of Simulated Osteoporosis in Maxillae Using Radiographic Texture Analysis*, 1996.
- [95] A. Rawlinson, R.P. Ellwood, R.M. Davies, An in-vitro evaluation of a dental subtraction radiography system Claremont Crescent, Sheffield S10 2TA, *J Clin Periodontol.* 26 (1999) 138–142.
- [96] S.M. de Almeida, A.E.F. de Oliveira, R.I. Ferreira, F.N. Bóscolo, Image quality in digital radiographic systems., *Braz Dent J.* 14 (2003) 136–141. <https://doi.org/10.1590/s0103-64402003000200012>.
- [97] K.E. Thomas, J.E. Parnell-Parmley, S. Haidar, R. Moineddin, E. Charkot, G. BenDavid, C. Krajewski, Assessment of radiation dose awareness among pediatricians, *Pediatr Radiol.* 36 (2006) 823–832. <https://doi.org/10.1007/s00247-006-0170-x>.
- [98] M.I. Sayyed, G. Lakshminarayana, I. v. Kityk, M.A. Mahdi, Evaluation of shielding parameters for heavy metal fluoride based tellurite-rich glasses for gamma ray shielding applications, *Radiation Physics and Chemistry.* 139 (2017) 33–39. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2017.05.013>.
- [99] Y. Al-Hadeethi, M.I. Sayyed, Y.S. Rammah, Fabrication, optical, structural and gamma radiation shielding characterizations of GeO₂-PbO-Al₂O₃-CaO glasses, *Ceram Int.* 46 (2020) 2055–2062. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.185>.

- [100] Icrp, Annals of the ICRP Published on behalf of the International Commission on Radiological Protection, 37 (2007).
- [101] J.H. Kim, Three principles for radiation safety: Time, distance, and shielding, Korean Journal of Pain. 31 (2018) 145–146. <https://doi.org/10.3344/kjp.2018.31.3.145>.
- [102] M.G. Dong, M.I. Sayyed, G. Lakshminarayana, M. Çelikbilek Ersundu, A.E. Ersundu, P. Nayar, M.A. Mahdi, Investigation of gamma radiation shielding properties of lithium zinc bismuth borate glasses using XCOM program and MCNP5 code, J Non Cryst Solids. 468 (2017) 12–16. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.04.018>.
- [103] S. Krause, C. Pfau, M. Dyrba, P.T. Miclea, S. Schweizer, On the role of the network modifier PbO in Sm³⁺-doped borate glasses, J Lumin. 151 (2014) 29–33. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.01.067>.
- [104] R.M. Hamad, M.H.A. Mhareb, Y.S. Alajerami, M.I. Sayyed, G. Saleh, M.K. Hamad, K.A. Ziq, A comprehensive ionizing radiation shielding study of Fe_xSe_{0.5}Te_{0.5} alloys with various iron concentrations, J Alloys Compd. 858 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157636>.
- [105] Y.S. Rammah, M.I. Sayyed, A.S. Abohaswa, H.O. Tekin, FTIR, electronic polarizability and shielding parameters of B₂O₃ glasses doped with SnO₂, Appl Phys A Mater Sci Process. 124 (2018). <https://doi.org/10.1007/s00339-018-2069-4>.
- [106] Y.S. Rammah, M.I. Sayyed, A.A. Ali, H.O. Tekin, R. El-Mallawany, Optical properties and gamma-shielding features of bismuth borate glasses, Appl Phys A Mater Sci Process. 124 (2018). <https://doi.org/10.1007/s00339-018-2252-7>.
- [107] P. Kaur, D. Singh, T. Singh, Optical, photoluminescence and physical properties of Sm³⁺ + doped lead alumino phosphate glasses, J Non Cryst Solids. 452 (2016) 87–92. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.08.020>.
- [108] A. Kumar, M.I. Sayyed, M. Dong, X. Xue, Effect of PbO on the shielding behavior of ZnO–P₂O₅ glass system using Monte Carlo simulation, J Non Cryst Solids. 481 (2018) 604–607. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.12.001>.
- [109] N.K. Libeesh, K.A. Naseer, S. Arivazhagan, A.F. Abd El-Rehim, K.A. Mahmoud, M.I. Sayyed, M.U. Khandaker, Advanced nuclear radiation shielding studies of some mafic and ultramafic complexes with lithological mapping, Radiation

- Physics and Chemistry. 189 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2021.109777>.
- [110] D.A. Aloraini, A. Kumar, A.H. Almuqrin, M.I. Sayyed, Optical and gamma ray shielding properties BaO doped K₂O-TiO₂-P₂O₅ glasses, *Optik (Stuttg)*. 247 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.167893>.
- [111] E. Haily, L. Bih, M. Jerroudi, M. Azrour, A. el Bouari, B. Manoun, Structural investigation of SrO-BaO-TiO₂-B₂O₃-P₂O₅ glass-ceramics, in: *Mater Today Proc*, Elsevier Ltd, 2020: pp. 3798–3802. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.07.688>.
- [112] E. Şakar, Ö.F. Özpolat, B. Alım, M.I. Sayyed, M. Kurudirek, Phy-X / PSD: Development of a user friendly online software for calculation of parameters relevant to radiation shielding and dosimetry, *Radiation Physics and Chemistry*. 166 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.108496>.
- [113] L. Gerward, N. Guilbert, K. Bjørn Jensen, H. Levring, *X-ray absorption in matter*. Reengineering XCOM, 2001. <http://www.intellix>.
- [114] P. Kaur, D. Singh, T. Singh, Sm³⁺ and Gd³⁺ Co-doped lead phosphate glasses for γ -rays shielding and sensing, *J Lumin*. 209 (2019) 74–88. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.01.019>.
- [115] W. Karla De Aguiar, A. Veiga, ; Kely, F. Bruno, A.L. Pereira, I. Carneiro, C. Rege, ; Fabrício, L. Alves, Comparative analysis of radiopacity among three endodontic sealers by digital radiography, *Rev Odontol Bras Central*. 26 (2017) 37–41.
- [116] S. Inaba, S. Fujino, Empirical equation for calculating the density of oxide glasses, *Journal of the American Ceramic Society*. 93 (2010) 217–220. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03363.x>.
- [117] U.B. Chanshetti, V.A. Shelke, S.M. Jadhav, S.G. Shankarwar, T.K. Chondhekar, A.G. Shankarwar, V. Sudarsan, M.S. Jogad, Density and molar volume studies of phosphate glasses, *Facta Universitatis - Series: Physics, Chemistry and Technology*. 9 (2011) 29–36. <https://doi.org/10.2298/fupct1101029c>.
- [118] Y.-H.H.S.K.S.-H.K. J.F. Shackelford, *CRC Materials Science and Engineering Handbook*, 2016. <https://doi.org/https://doi.org/10.1201/b18971>.
- [119] Kittel. C., *Introduction to Solid State Physics.*, 2005.
- [120] W.D. Callister, G.R. David, *Materials science and engineering: An introduction*, 2nd ed., 1991. [https://doi.org/10.1016/0261-3069\(91\)90101-9](https://doi.org/10.1016/0261-3069(91)90101-9).

- [121] M. Vallet-Regí, Ceramics for medical applications, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. (2001) 97–108. <https://doi.org/10.1039/b007852m>.
- [122] D. Gobbo, L, Aplicação da difração de raios X e método de Rietveld no estudo do cimento Portland, *Aplicação Da Difração de Raios X e Método de Rietveld No Estudo Do Cimento Portland*. (2009) 17–29.
- [123] J. Seto, P.A. Romero, *Shaping it up: Design and Engineering of Biominerals and Crystalline Materials from the Bottom Up*, 2015. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-338-6.00002-8>.
- [124] C. B.D., *Elements of X-ray diffraction*, 1 ed, Addison-wesley publishing company, MASSACHUSETTS, 1956., (1956).
- [125] R. Jenkins, *X-ray fluorescence spectrometry*, Wiley, 1999.
- [126] J.R. Carvalho-Junior, L. Correr-Sobrinho, A.B. Correr, M.A.C. Sinhoreti, S. Consani, M.D. Sousa-Neto, Radiopacity of root filling materials using digital radiography, *Int Endod J*. 40 (2007) 514–520. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2591.2007.01246.x>.
- [127] J.A. Williams, A.W. Billington, *A new technique for measuring the radiopacity of natural tooth substance and restorative materials*, 1987.
- [128] G. Aparecida, G. Reiserberger, D.E. Souza, Proposta de revestimento com misturas de pó de chumbo e pó de barita em materiais cerâmicos utilizados para blindagem de radiação ionizante por meio do processo de aspensão térmica, 2020.
- [129] J.W. Brasch, *High-pressure effects on organic liquids. Production and infrared spectra of single crystals**, 1986.
- [130] J.S. Gaffney, N.A. Marley, D.E. Jones, *Fourier transform infrared (FTIR) Spectroscopy*, 2012.
- [131] Pan, H. B., Zhao, X. L., Zhang, X., Zhang, K. B., Li, L. C., Li, Z. Y., ... Chang, J. (2009). Strontium borate glass potential biomaterial for bone regeneration. *Journal of The Royal Society Interface*, 7(48), 1025–1031. .pdf, (n.d.).
- [132] S.K. Arepalli, H. Tripathi, V.K. Vyas, S. Jain, S.K. Suman, R. Pyare, S.P. Singh, Influence of barium substitution on bioactivity, thermal and physico-mechanical properties of bioactive glass, *Materials Science and Engineering C*. 49 (2015) 549–559. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.01.049>.
- [133] A.M. Abdelghany, H. Kamal, Spectroscopic investigation of synergetic bioactivity behavior of some ternary borate glasses containing fluoride anions, *Ceram Int*. 40 (2014) 8003–8011. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.12.151>.

- [134] A.M. Abdelghany, H.A. Elbatal, F.M. Ezzeldin, Bone bonding ability behavior of some ternary borate glasses by immersion in sodium phosphate solution, *Ceram Int.* 38 (2012) 1105–1113. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.08.038>.
- [135] L. Bi, M.N. Rahaman, D.E. Day, Z. Brown, C. Samujh, X. Liu, A. Mohammadkhah, V. Dusevich, J.D. Eick, L.F. Bonewald, Effect of bioactive borate glass microstructure on bone regeneration, angiogenesis, and hydroxyapatite conversion in a rat calvarial defect model, *Acta Biomater.* 9 (2013) 8015–8026. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2013.04.043>.
- [136] M.A. Ansari, N. Jahan, Structural and Optical Properties of BaO Nanoparticles Synthesized by Facile Co-precipitation Method, *Materials Highlights.* 2 (2021) 23. <https://doi.org/10.2991/mathi.k.210226.001>.
- [137] S.M. Salman, S.N. Salama, H.A. Abo-Mosallam, The role of strontium and potassium on crystallization and bioactivity of Na₂O-CaO-P₂O₅-SiO₂ glasses, *Ceram Int.* 38 (2012) 55–63. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.06.037>.
- [138] D.C. Clupper, J.J. Mecholsky, G.P. Latorre, D.C. Greenspan, Bioactivity of tape cast and sintered bioactive glass-ceramic in simulated body fluid, 2002.
- [139] M. Seshadri, C. Batestin, I.L. Silva, M.J.V. Bell, V. Anjos, Effect of compositional changes on the structural properties of borophosphate glasses: ATR-FTIR and Raman spectroscopy, *Vib Spectrosc.* 110 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2020.103137>.
- [140] P. Pascuta, G. Borodi, A. Popa, V. Dan, E. Culea, Influence of iron ions on the structural and magnetic properties of some zinc-phosphate glasses, *Mater Chem Phys.* 123 (2010) 767–771. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.05.056>.
- [141] F. Wang, Q. Liao, K. Chen, S. Pan, M. Lu, Glass formation and FTIR spectra of CeO₂-doped 36Fe₂O₃-10B₂O₃-54P₂O₅ glasses, *J Non Cryst Solids.* 409 (2015) 76–82. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.11.020>.
- [142] M.A. Marzouk, F.H. ElBatal, N.A. Ghoneim, In vitro bioactivity behavior of modified multicomponent borate glasses containing dopants of Ag₂O, CuO, CeO₂ or V₂O₅, *Appl Phys A Mater Sci Process.* 124 (2018). <https://doi.org/10.1007/s00339-017-1526-9>.
- [143] F. Margha, A. Abdelghany, Bone bonding ability of some borate bio-glasses and their corresponding glass-ceramic derivatives, *Processing and Application of Ceramics.* 6 (2012) 183–192. <https://doi.org/10.2298/pac1204183m>.

- [144] X. Han, D.E. Day, Reaction of sodium calcium borate glasses to form hydroxyapatite, *J Mater Sci Mater Med.* 18 (2007) 1837–1847. <https://doi.org/10.1007/s10856-007-3053-2>.
- [145] A.M. Abdelghany, M.A. Ouis, M.A. Azooz, H.A. Elbatal, G.T. El-Bassyouni, Role of SrO on the bioactivity behavior of some ternary borate glasses and their glass ceramic derivatives, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.* 152 (2016) 126–133. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.07.072>.
- [146] H. Doweidar, G. El-Damrawi, M. Al-Zaibani, Distribution of species in Na₂O-CaO-B₂O₃ glasses as probed by FTIR, *Vib Spectrosc.* 68 (2013) 91–95. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2013.05.015>.
- [147] T. Yano, N. Kunimine, S. Shibata, M. Yamane, Structural investigation of sodium borate glasses and melts by Raman spectroscopy. II. Conversion between BO₄ and BO₂O- units at high temperature, *J Non Cryst Solids.* 321 (2003) 147–156. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(03\)00159-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(03)00159-5).
- [148] W. Vogel, *Glass Chemistry*, Springer Berlin Heidelberg, 1994. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-78723-2>.
- [149] M.L.F. Nascimento, L.A. Souza, E.B. Ferreira, E.D. Zanotto, Can glass stability parameters infer glass forming ability?, *J Non Cryst Solids.* 351 (2005) 3296–3308. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.08.013>.
- [150] A.A. Cabral, A.A.D. Cardoso, E.D. Zanotto, Glass-forming ability versus stability of silicate glasses. I. Experimental test, *J Non Cryst Solids.* 320 (2003) 1–8. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(03\)00079-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(03)00079-6).
- [151] N. Manikandan, A. Ryasnyanskiy, J. Toulouse, Thermal and optical properties of TeO₂-ZnO-BaO glasses, *J Non Cryst Solids.* 358 (2012) 947–951. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.01.003>.
- [152] I. Grelowska, M. Reben, B. Burtan, M. Sitarz, J. Cisowski, E.S. Yousef, A. Knapik, M. Dudek, Structural and optical study of tellurite–barium glasses, *J Mol Struct.* 1126 (2016) 219–225. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.01.034>.
- [153] V. Sreenivasulu, G. Upender, V. Chandra Mouli, M. Prasad, Structural, thermal and optical properties of TeO₂-ZnO-CdO-BaO glasses doped with VO₂⁺, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.* 148 (2015) 215–222. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.03.085>.
- [154] R.R. Vivan, R. Ordinola-Zapata, C.M. Bramante, N. Bernardineli, R.B. Garcia, M.A. Hungaro Duarte, I.G. de Moraes, Evaluation of the radiopacity of some

- commercial and experimental root-end filling materials, *Oral Surgery, Oral Medicine, Oral Pathology, Oral Radiology and Endodontology*. 108 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.tripleo.2009.07.037>.
- [155] A.B. Edathazhe, H.D. Shashikala, Dissolution and in vitro bioactive properties of BaO added Na₂O-CaO-P₂O₅ glasses, *Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B*. 59 (2018) 34–48. <https://doi.org/10.13036/17533562.59.1.014>.
- [156] M. Mneimne, R.G. Hill, A.J. Bushby, D.S. Brauer, High phosphate content significantly increases apatite formation of fluoride-containing bioactive glasses, *Acta Biomater*. 7 (2011) 1827–1834. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.11.037>.
- [157] M.D. O'Donnell, S.J. Watts, R.G. Hill, R. v. Law, The effect of phosphate content on the bioactivity of soda-lime- phosphosilicate glasses, *J Mater Sci Mater Med*. 20 (2009) 1611–1618. <https://doi.org/10.1007/s10856-009-3732-2>.
- [158] A. Al-Noaman, S.C.F. Rawlinson, R.G. Hill, The influence of CaF₂ content on the physical properties and apatite formation of bioactive glass coatings for dental implants, *J Non Cryst Solids*. 358 (2012) 1850–1858. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.05.039>.
- [159] E. Raman, V. Com, A. Espectrais, S. Scott, B. Jenkins, J. Dagenais, R. Currier, Hydroxylapatite R060180, 41932 (2022) 2–4. <http://rruff.info/Apatite/R060180>.
- [160] W. Huang, D.E. Day, K. Kittiratanapiboon, M.N. Rahaman, Kinetics and mechanisms of the conversion of silicate (45S5), borate, and borosilicate glasses to hydroxyapatite in dilute phosphate solutions, *J Mater Sci Mater Med*. 17 (2006) 583–596. <https://doi.org/10.1007/s10856-006-9220-z>.
- [161] M. Ouis, A. Abdelghany, H. Elbatal, Corrosion mechanism and bioactivity of borate glasses analogue to Hench's bioglass, *Processing and Application of Ceramics*. 6 (2012) 141–149. <https://doi.org/10.2298/pac1203141o>.
- [162] A.M. Abdelghany, M.A. Ouis, M.A. Azooz, H.A. Elbatal, G.T. El-Bassyouni, Role of SrO on the bioactivity behavior of some ternary borate glasses and their glass ceramic derivatives, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*. 152 (2016) 126–133. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.07.072>.
- [163] N. Montazeri, R. Jahandideh, E. Biazar, Synthesis of fluorapatite-hydroxyapatite nanoparticles and toxicity investigations., *Int J Nanomedicine*. 6 (2011) 197–201. <https://doi.org/10.2147/ijn.s15461>.

- [164] F.H. Elbatal, M.A. Ouis, H.A. Elbatal, M.A. Ouis, H.A. Elbatal, Author ' s Accepted Manuscript, (2016).
- [165] Santos, C. N., De Sousa Meneses, D., Echegut, P., Neuville, D. R., Hernandes, A. C., & Ibanez, A. (2009). Structural, dielectric, and optical properties of yttrium calcium borate glasses. *Applied Physics Letters*, 94(15).pdf, (n.d.).
- [166] Q. Wei, N.N. Deng, J. Guo, J. Deng, *Synthetic Polymers for Biomedical Applications*, *Int J Biomater.* 2018 (2018). <https://doi.org/10.1155/2018/7158621>.