



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
Fundação instituída nos termos da lei nº 5.152, de 21/10/1966 – São Luís – MA
Agência de Inovação, Empreendedorismo, Pesquisa, Pós-Graduação e
Internacionalização
Centro de Ciências de Imperatriz – CCIIm
Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais - PPGCM



FRANCISCO WALLIS SOUSA RODRIGUES

**ESTUDO DOS EFEITOS DA ADIÇÃO DE V_2O_5 EM PROPRIEDADES FÍSICO-
QUÍMICAS E BIOATIVAS DE VIDROS DO SISTEMA B_2O_3 - P_2O_5 - SrO - K_2O**

Orientadora: Profa. Dra. Franciana Pedrochi

Coorientador: Prof. Dr. Mateus Ribeiro Lage

Imperatriz – MA

2025

FRANCISCO WALLIS SOUSA RODRIGUES

ESTUDO DOS EFEITOS DA ADIÇÃO DE V_2O_5 EM PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E BIOATIVAS DE VIDROS DO SISTEMA B_2O_3 - P_2O_5 - SrO - K_2O

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

Orientadora: Profa. Dra. Franciana Pedrochi

Coorientador: Prof. Dr. Mateus Ribeiro Lage

Imperatriz – MA,

2025

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

Rodrigues, Francisco Wallis Sousa.

ESTUDO DOS EFEITOS DA ADIÇÃO DE V_2O_5 EM PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E BIOATIVAS DE VIDROS DO SISTEMA B_2O_3 - P_2O_5 - SrO - K_2O / Francisco Wallis Sousa Rodrigues. - 2025.
145 p.

Coorientador(a) 1: Mateus Ribeiro Lage.

Orientador(a): Franciana Pedrochi.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais/ccim, Universidade Federal do Maranhão, Imperatriz, 2025.

1. Bioatividade. 2. Vidros Bioativos Borofosfato. 3. V_2O_5 . 4. HA. 5. MD. I. Lage, Mateus Ribeiro. II. Pedrochi, Franciana. III. Título.



Membros da comissão julgadora da defesa da dissertação de mestrado do aluno **Francisco Wallis Sousa Rodrigues** apresentada e aprovada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM), em 13/02/2025.

COMISSÃO JULGADORA:

- Profª. Dra. Franciana Pedrochi (PPGCM/UFMA) - Presidente e Orientadora.
- Prof. Dr Robson Ferrari Muniz (PFI-UEM) - Avaliador(a) externo.
- Prof. Dr. Alysson Steimacher (PPGCM/ UFMA) - Avaliador(a) interno.
- Prof. Dr Mateus Ribeiro Lage (PPGCM-UFMA) - Avaliador(a) interno (suplente).
- Prof. Dr. Gutierrez Rodrigues de Moraes (UEMASUL) - Avaliador(a) externo. (suplente).

OBS.: Ata de defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se na coordenação do programa da unidade.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por ter me capacitado após Sua escolha, e toda a força que recebo diariamente.

Aos meus pais, Tales e Maria José, por acreditarem em mim desde sempre, por fazerem com que mais um filho de agricultor chegasse ao mestrado, e por tornarem minha “caneta” mais leve. Descobri que lembrar de vocês é a melhor motivação e o melhor remédio quando estou longe de casa. À minha esposa, Raissa Beatriz, pelo amor, apoio, cuidado, empatia, companheirismo e por acreditar em meus sonhos, muitas vezes até mais do que eu mesmo. Você foi essencial em tudo. E estamos seguindo passos bem próximos, senhora pesquisadora. Ao meu irmão José Marcos, por ser um grande amigo e por me apoiar.

Ao meu grande estado, Ceará, e aos amigos cearenses que conquistei ao longo do caminho: Dânio Ribeiro, pela convivência diária, desabafos e pela busca constante de nos tornarmos melhores pesquisadores, além de ser um grande amigo; Aline Alves, Hilton Beserra (fechamento) e Nathanael Batista. Também aos amigos não cearenses: Álefe, que sempre compartilhou suas visões de pesquisa e cultivou uma boa amizade; Welden, do Raman, pelas conversas e desabafos sobre os fardos; e Douglas e Diego, do LabGMMol, pela companhia científica, parcerias e amizade. Agradeço imensamente pelo carinho, apoio, acolhimento, paciência, ensinamentos e pela rica experiência que compartilhamos.

A alguns dos meus colegas do Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica (LEOF), especialmente à Andrea, por me acompanhar e contribuir para a evolução da minha pesquisa. Sua fibra de pesquisadora foi inspiradora. Assim como à pós-doc Nayane Queiroz, com quem aprendi muito sobre a vida e a pesquisa, mostrando que podemos fazer amigos para tornar a jornada mais leve. E a Natacya, pela parceria de pesquisa, conversas engraçadas e a torcida de sempre pelo resultado positivo.

À minha orientadora, Profa. Dra. Franciana Pedrochi, agradeço pelos ensinamentos e orientações, que me permitiram crescer com cada correção sugerida. Agradeço também aos professores Dr. Alysson Steimacher, Dr. Mateus Ribeiro Lage e Dr. Stanislav Stoyanov pela oportunidade de desenvolver um trabalho em parceria. Os primeiros da UFMA a realizar simulações MD em vidros, talvez do Norte/Nordeste também.

Aos laboratórios LEOF, LER, LabGMMol, LDRX, LAFIT, LAT, LQPN e ao *Digital Research Alliance of Canada*.

À CAPES, pelo auxílio financeiro durante a elaboração desta pesquisa.

À UFMA Imperatriz e ao PPGCM.

“Nunca foram apenas vozes da sua cabeça”

- De um amigo, Saigon Vultários

RESUMO

Os vidros bioativos de borofosfato têm recebido crescente atenção devido à sua capacidade de dissolver-se de forma a manter um pH neutro, liberar íons terapêuticos e apresentar propriedades biodegradáveis. A adição de V_2O_5 em vidros bioativos apresenta biocompatibilidade e potencial osteogênico, podendo acelerar a recuperação óssea. Este estudo teve como objetivo investigar o efeito da adição de pentóxido de vanádio em vidros borofosfatos do sistema $50B_2O_3-(20-x)P_2O_5-20SrO-10K_2O-xV_2O_5$ ($x = 0; 0,25; 0,5; 1; 1,5$ e 2% mol), avaliando as propriedades físico-químicas e a biocompatibilidade das amostras. Para substituições de P_2O_5 por V_2O_5 em concentrações de até 1% mol, foram avaliadas também a bioatividade *in vitro* e a atividade antibacteriana. As amostras foram sintetizadas pelo método de fusão e resfriamento. As propriedades físico-químicas foram caracterizadas por meio de DRX, densidade volumétrica, Raman, FTIR, espectroscopia de absorção óptica, análise DSC, cálculo de N_4 , volume molar (V_m) e dinâmica molecular (MD). Ensaio *in vitro* investigaram a biocompatibilidade, o efeito antibacteriano e a bioatividade das amostras, sendo esta última avaliada após imersão em SBF nos períodos de 3, 7, 14, 21 e 28 dias. A espectroscopia de absorção óptica confirmou mudanças na coordenação V^{5+}/V^{4+} e uma redução no *band gap*. A substituição por V_2O_5 mostrou um aumento das bandas relacionadas a BO_4 e uma diminuição das bandas associadas a BO_3 nos espectros FTIR, evidenciado pelos valores de N_4 . Observou-se uma redução na temperatura de transição vítrea (T_g) e um aumento na radiopacidade dos vidros com o aumento da concentração de V_2O_5 . No teste de citotoxicidade, as amostras com até 1% mol de V_2O_5 (BPSrK-V1) não apresentaram citotoxicidade, e, por isso, os ensaios de bioatividade foram realizados apenas para estas amostras. O DRX confirmou a natureza amorfa das amostras antes da imersão e a formação de hidroxiapatita (HA) e fosfato de cálcio amorfo nas amostras imersas em SBF, enquanto o FTIR confirmou os modos vibracionais correspondentes a essas fases de fosfato de cálcio. Todas as amostras vítreas apresentaram atividade antibacteriana contra bactérias Gram-positivas e Gram-negativas. Por meio da MD, foram exploradas características estruturais, como número de coordenação, função de distribuição de pares e distribuição de ângulos de ligação, cujos resultados mostraram boa concordância com os dados experimentais, como o N_4 . Os resultados deste trabalho sugerem que a substituição de até 1% mol de V_2O_5 na matriz borofosfato torna esses materiais candidatos promissores para aplicações biomédicas.

Palavras-chave: Bioatividade, Vidros bioativos borofosfato, V_2O_5 , HA, MD.

ABSTRACT

Bioactive borophosphate glasses have gained increasing attention due to their ability to dissolve while maintaining a neutral pH, release therapeutic ions, and exhibit biodegradable properties. The addition of V_2O_5 to bioactive glasses has demonstrated biocompatibility and osteogenic potential, potentially accelerating bone regeneration. This study aimed to investigate the effect of vanadium pentoxide addition on borophosphate glasses in the system $50B_2O_3-(20-x)P_2O_5-20SrO-10K_2O-xV_2O_5$ ($x = 0; 0.25; 0.5; 1; 1.5; \text{ and } 2$ mol%), evaluating the physicochemical properties and biocompatibility of the samples. For substitutions of P_2O_5 with V_2O_5 up to 1 mol%, *in vitro* bioactivity and antibacterial activity were also assessed. The samples were synthesized using the melt-quenching method. The physicochemical properties were characterized by XRD, density, Raman, FTIR, optical absorption spectroscopy, DSC analysis, N_4 calculation, molar volume (V_m), and molecular dynamics (MD). *In vitro* tests evaluated the biocompatibility, antibacterial effect, and bioactivity of the samples, with bioactivity assessed after immersion in SBF for 3, 7, 14, 21, and 28 days. Optical absorption spectroscopy confirmed changes in V^{5+}/V^{4+} coordination and a reduction in the band gap. The substitution with V_2O_5 increased bands associated with BO_4 and decreased those related to BO_3 in FTIR spectra, consistent with N_4 values. A reduction in the glass transition temperature (T_g) and an increase in glass radiopacity were observed with increasing V_2O_5 content. In the cytotoxicity test, the samples with up to 1 mol% of V_2O_5 (BPSrK-V1) showed no cytotoxicity, and therefore, bioactivity assays were performed for these samples. XRD confirmed the amorphous nature of the samples before immersion and the formation of hydroxyapatite (HA) and amorphous calcium phosphate in SBF-immersed samples, while FTIR confirmed the vibrational modes corresponding to these phases. All glass samples exhibited antibacterial activity against both Gram-positive and Gram-negative bacteria. MD simulations explored structural characteristics such as coordination number, pair distribution function, and bond angle distribution, showing good agreement with experimental results, including N_4 . These findings suggest that up to 1 mol% V_2O_5 substitution in the borophosphate matrix renders these materials promising candidates for biomedical applications.

Keywords: Bioactivity, Borophosphate bioactive glasses, V_2O_5 , HA, MD.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Gráfico de formação dos vidros (Entalpia vs. Temperatura). Fonte: Adaptado de Zanotto e Mauro (2017) [51].	18
Figura 2. Modelo de rede aleatória de Zachariasen apresentado juntamente com imagens de microscopia de tunelamento de varredura (STM) de SiO ₂ para regiões (a e c) cristalinas e (b e d) amorfas. Em c e d, as esferas representam a quantidade de Si presentes nos anéis, sendo distinguido por cores. Fonte: Adaptado de Burson et al. (2015) [65].	20
Figura 3. Estrutura compartilhada de tetraedros de formadores. Fonte: Adaptado de Silva (2016) [25].	21
Figura 4. Esquema demonstrativo de um átomo de oxigênio de óxido formador sendo compartilhado com um cátion modificador. Fonte: Adaptado de Silva (2016) [25].	21
Figura 5. Esquema demonstrativo de compartilhamento de um átomo de oxigênio entre um óxido formador e um intermediário. Fonte: Adaptado de Silva (2016) [25].	22
Figura 6. Unidades estruturais de vidros boratos. Sinais negativos indicam NBOs. A esfera maior representa o boro (BO ₃ em verde e BO ₄ em azul) e, a menor o oxigênio. Fonte: Adaptado de Koroleva e Shtenberg (2023) [78].	23
Figura 7. Demonstração das notações usadas na descrição de estruturas de grupos fosfatos e razões características O/P. Fonte: Adaptado de [48,81,85].	24
Figura 8. Estrutura local e a conectividade dos vidros borofosfato com composição [M ₂ O]1/3[(B ₂ O ₃) _x (P ₂ O ₅) _{1-x}] (M = Li, K, Cs). As ligações P=O presentes nas unidades estruturais P ₃ mB (m > 0) apresentam caráter de dupla ligação parcial, sendo as cargas consideradas. Fonte: Adaptado de [18,92].	26
Figura 9. Diagrama de níveis de energia do grupo [VO ₄] ³⁻ . Fonte: Adaptado de [120]28	28
Figura 10. Diagrama esquemático de diferentes grupos borovanadatos formados após adição de V ₂ O ₅ em vidros boratos. (a) Metaborovanadato, (b) Diborovanadato, (c) Ortovanadato, (d) Piroborovanadato, (e) Pirovanadato e (f) Presença de ligação iônica entre a rede de V e B para compensação de carga, sendo Ø é oxigênio ligado e O é oxigênio não ligado Fonte: Adaptado de [99,121].	29
Figura 11. Unidades estruturais de Composições xV ₂ O ₅ (1-x)P ₂ O ₅ , sendo x = 0,50 e 0,75 em comparativo com cristais β-VOPO ₄ devido semelhança nas ligações. (A) VO ₄₊₁ pirâmide trigonal para v-V ₂ O ₅ ; (B) VO ₄₊₁ bipirâmide trigonal e (C) VO ₅₊₁ pirâmide quadrada para VPO ₇₃ ; (d) VO ₅₊₁ pirâmide quadrada para VPG intermediário entre VPO ₇₃ e VPO ₅₀ ; (e) VO ₅₊₁ pirâmide quadrada do cristal β-VOPO ₄ e (f) VO ₆ octaedro distorcido do cristal (VO) ₂ P ₂ O ₇ para VPO ₅₀ . A espessura das linhas em torno dos átomos de oxigênio indica a força da ligação com o átomo central de vanádio. As linhas tracejadas (vermelhas) marcam os planos base (ou equatoriais) das pirâmides. Fonte: Adaptado de [122].	29
Figura 12. Espectros FTIR em (a) e difratogramas em (b) característicos para monetita (DCPA), brushita (DCPD), octafosfato de cálcio (OCP), apatita nanocristalina, HAP estequiométrica e fosfato de cálcio amorfo (ACP). Fonte: Adaptado de Drounet (2013) [214].	40
Figura 13. Curvas geradas para o cálculo do band gap, considerando todas as possíveis transições ópticas para a amostra BPSrK-V2. Fonte: De autoria própria (2025).	46

Figura 14. Termograma com demonstração da determinação da Tg da amostra BPSrK-V0,5 Fonte: De autoria própria (2025).	47
Figura 15. Penetrômetro de alumínio ao lado das amostras vítreas BPSrK-V0, BPSrK-V0,25, BPSrK-V0,5, BPSrK-V1, BPSrK-V1,5 e BPSrK-V2. Fonte: De autoria própria (2025).....	49
Figura 16. Fotografia das amostras (A) BPSrK-V0; (B) BPSrK-V0,25; (C) BPSrK-V0,5; (D) BPSrK-V1; (E) BPSrK-V1,5 e (F) BPSrK-V2, antes da imersão em SBF. Fonte: de autoria própria (2025).	57
Figura 17. Difrátogramas de DRX das amostras sintetizadas antes da imersão em SBF. Fonte: Elaboração própria (2025).	58
Figura 18. (a) Densidade volumétrica e (b) Volume molar das amostras vítreas, em função da concentração de V ₂ O ₅ . As linhas são um guia para os olhos. Fonte: Elaboração própria (2025).	58
Figura 19. Espectros de absorção óptica na região UV-Vis para os vidros BPSrK-V0, BPSrK-V0,25, BPSrK-V0,5, BPSrK-V1, BPSrK-V1,5 e BPSrK-V2. No inset as bandas observadas nos espectros são mostradas com maior resolução, em que são associadas às transições dos íons V ³⁺ e V ⁴⁺	60
Figura 20. Espectro de absorção UV-Vis deconvolvido para a amostra BPSrK-V2. Fonte: Elaboração própria (2025).	62
Figura 21. Área relativa das bandas dos íons V ³⁺ e V ⁴⁺ nas amostras BPSrK-V0,25, BPSrK-V0,5, BPSrK-V1, BPSrK-V1,5 e BPSrK-V2. Fonte: Elaboração própria (2025).	62
Figura 22. (a) Band gap óptico dos vidros BPSrK-V0, BPSrK-V0,25, BPSrK-V0,5, BPSrK-V1, BPSrK-V1,5 e BPSrK-V2. (b) Variação do band gap óptico em função da concentração de V ₂ O ₅ . Fonte: Elaboração própria (2025).	63
Figura 23. Curvas DSC obtidas para as BPSrK-V0, BPSrK-V0,25, BPSrK-V0,5, BPSrK-V1, BPSrK-V1,5 e BPSrK-V2 contendo indicação da temperatura do evento térmico de Transição Vítreo (Tg). Fonte: Elaboração própria (2025).....	64
Figura 24. Temperatura de transição vítreo (Tg) em função da concentração de V ₂ O ₅ (%mol). Fonte: Autor, 2025.	65
Figura 25. Áreas relativas das unidades iônicas V ³⁺ /V ⁴⁺ e Tg em função da adição de V ₂ O ₅ . Fonte: Autor, 2025.	66
Figura 26. Espectros Raman para as amostras nas amostras BPSrK-V0, BPSrK-V0,25, BPSrK-V0,5, BPSrK-V1, BPSrK-V1,5 e BPSrK-V2, antes da imersão em SBF. Fonte: Elaboração própria (2025).	67
Figura 27. Espectros FTIR do sistema para as amostras nas amostras BPSrK-V0, BPSrK-V0,25, BPSrK-V0,5, BPSrK-V1, BPSrK-V1,5 e BPSrK-V2, antes da imersão em SBF. Fonte: Elaboração própria (2025).	70
Figura 28. Espectro FTIR deconvolvido da amostra BPSrK-V1. Fonte: Elaboração própria (2025).	73
Figura 29. Fração de boro tetracoordenado para as amostras BPSrK-V0, BPSrK-V0,25, BPSrK-V0,5, BPSrK-V1, BPSrK-V1,5 e BPSrK-V2. Fonte: Elaboração própria (2025).	74
Figura 30. (a) Radiografia das amostras estudadas ao lado do penetrômetro de alumínio. (b) Nível de cinza em função dos degraus do penetrômetro de alumínio. Fonte: Elaboração própria (2025).	75

Figura 31. Radiopacidade das amostras: milímetros de equivalência do alumínio (mmEq/Al) em função da concentração de V ₂ O ₅ . A linha tracejada é um guia para os olhos. Fonte: Elaboração própria (2025).	76
Figura 32. Percentual de viabilidade celular dos vidros em linhagem celular RAW 264,7, em função da concentração de V ₂ O ₅ . * p < 0,05 em relação ao grupo controle (0, µg/mL), **** p < 0,0001 em relação ao grupo controle (0 µg/mL).....	78
Figura 33. Valores de pH das soluções SBF contendo as amostras BPSrK-V0, BPSrK-V0,25, BPSrK-V0,5 e BPSrK-V1, em função do tempo de imersão. Fonte: De autoria própria (2025).	79
Figura 34. Aspecto visual das amostras após imersão em SBF durante os períodos de: 3 dias (3d), 7 dias (7d), 14 dias (14d), 21 dias (21d) e 28 dias (28d), com magnificação de 10x. Identificação das amostras da esquerda para a direita da figura: BPSrK-V0, BPSrKV0,25, BPSrK-V0,5 e BPSrK-V1. Fonte: De autoria própria (2025).	82
Figura 35. Estrutura de aglomerados sobre a superfície das amostras (a) BPSrK-V0 e (b) BPSrK-V0,25 com magnificação de 50x. Fonte: De autoria própria (2025).	83
Figura 36. Variação de massa (%) das amostras BPSrK-V0,25, BPSrK-V0,5, BPSrK-V1, em solução SBF, ao longo do tempo de imersão. Fonte: De autoria própria (2025).	84
Figura 37. (a) Difratoformas de raios X da amostra BPSrK-V0, antes e após imersão em SBF, contendo os padrões ICSD das fases cristalinas (b) octafosfato de cálcio (OCP, ICSD #65347) e (c) hidroxiapatita (HAp, ICSD #26204). Fonte: De autoria própria (2025).....	87
Figura 38. (a) Difratoformas de raios X da amostra BPSrKV0,25, antes e após imersão em SBF, contendo os padrões ICSD das fases cristalinas (b) octafosfato de cálcio (OCP, ICSD #65347) e (c) hidroxiapatita (HAp, ICSD #26204). Fonte: De autoria própria (2025).....	88
Figura 39. (a) Difratoforma de raios X da amostra BPSrK-V0,5, após imersão em SBF, contendo os padrões ICSD das fases cristalinas (b) octafosfato de cálcio (OCP, ICSD #65347) e (c) hidroxiapatita (HAp, ICSD #26204). Fonte: De autoria própria (2025). 89	
Figura 40. (a) Difratoforma de raios X da amostra BPSrK-V1, após imersão em SBF, contendo os padrões ICSD das fases cristalinas (b) octafosfato de cálcio (OCP, ICSD #65347) e (c) hidroxiapatita (HAp, ICSD #26204). Fonte: De autoria própria (2025). 90	
Figura 41. Difratoformas de DRX das amostras nas amostras BPSrK-V0, BPSrK-V0,25, BPSrK-V0,5 e BPSrK-V1 após 7 dias de imersão em SBF. Fonte: De autoria própria (2025).	92
Figura 42. Espectros FTIR da amostra BPSrK-V0 para todos os tempos de imersão em SBF. Fonte: De autoria própria (2025).....	93
Figura 43. Espectros FTIR da amostra BPSrK-V0,25 para todos os tempos de imersão em SBF. Fonte: De autoria própria (2025).....	95
Figura 44. Espectros FTIR da amostra BPSrK-V0,5 para todos os tempos de imersão em SBF. Fonte: De autoria própria (2025).....	96
Figura 45. Espectros FTIR da amostra BPSrK-V1 para todos os tempos de imersão em SBF. Fonte: De autoria própria (2025).....	97
Figura 46. Espectros FTIR das amostras nas amostras BPSrK-V0, BPSrK-V0,25, BPSrK-V0,5 e BPSrK-V1 após 28 dias de imersão em SBF. Fonte: De autoria própria (2025).....	98

Figura 47. Halos de inibição das amostras pastilhadas após 24 horas de cultivo com <i>S. aureus</i> . A linha circular em vermelho é um guia para os olhos indicando o limite do diâmetro do halo de inibição. Fonte: De autoria própria (2025).....	99
Figura 48. Halos de inibição das amostras pastilhadas após 24 horas de cultivo com <i>P. aeruginosa</i> . A linha circular em vermelho é um guia para os olhos indicando o limite do diâmetro do halo de inibição. Fonte: De autoria própria (2025).....	100
Figura 49. Captura de tela da estrutura vítrea simulada por MD: (a) BPSrK-V0, (b) BPSrK-V1 e (c) BPSrK-V2; (d) captura ampliada mostrando detalhes da estrutura vítrea. As esferas coloridas representam oxigênio (vermelho), boro (rosa), estrôncio (verde), potássio (roxo) e vanádio (cinza), respectivamente. Nesta figura, os triângulos BO ₃ são destacados em azul escuro para diferenciá-los dos poliedros BO ₄ em azul claro. Os poliedros PO ₄ estão em laranja, enquanto os poliedros VO ₄ estão em vermelho. Fonte: Elaboração própria (2025).....	103
Figura 50. (a) PDF e CN para B–O em função da concentração de V ₂ O ₅ ; (b) PDF de B–O para a amostra BPSrK-V0, exibindo os picos associados a B–O, ^[3] B–O e ^[4] B–O. Fonte: Elaboração própria (2025).....	105
Figura 51. PDF e CN de (a) P–O, (b) Sr–O e (c) K–O nos vidros simulados; (d) Gráfico dos números de coordenação de B, P, Sr e K em função da concentração de V ₂ O ₅ . As linhas representam guias para os olhos, e as barras de erro indicam o desvio padrão de três testes paralelos. Fonte: Elaboração própria (2025).	105
Figura 52. PDF e CN de (a) V ⁴⁺ -O e (b) V ⁵⁺ -O nos vidros simulados; (c) Gráfico dos números de coordenação de V ⁴⁺ e V ⁵⁺ em função da concentração de V ₂ O ₅ . As linhas representam guias para os olhos, e as barras de erro indicam o desvio padrão de três testes paralelos. Fonte: Elaboração própria (2025).....	107
Figura 53. Captura mostrando um efeito de despolimerização de cadeias de fosfatos após à adição de vanádio a estrutura vítrea. As esferas coloridas representam oxigênio (vermelho), boro (rosa), estrôncio (verde), potássio (roxo) e vanádio (cinza), respectivamente. Fonte: Elaboração própria (2025).	109
Figura 54. (a) BAD para B–O em função da concentração de V ₂ O ₅ ; (b) BAD de B–O para a amostra BPSrK-V0, exibindo os picos associados a B–O, ^[3] B–O e ^[4] B–O. Fonte: Elaboração própria (2025).....	110
Figura 55. BAD para (a) P–O, (b) Sr–O e (c) (K–O) em função da concentração de V ₂ O ₅ . Fonte: Elaboração própria (2025).....	111
Figura 56. Distribuição de ângulos de ligação (a) O–V ⁴⁺ –O e (b) O–V ⁵⁺ –O. Fonte: Elaboração própria (2025).....	112
Figura 57. BAD de (a) B–O–V ⁵⁺ , (b) B–O–V ⁴⁺ , (c) P–O–V ⁵⁺ e (d) P–O–V ⁴⁺ . Fonte: Elaboração própria (2025).....	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Concentrações iônicas (mM) no plasma sanguíneo humano e no fluido corporal simulado (SBF).	33
Tabela 2. Constantes de Dissociação Ácida (pKa) para Espécies possíveis em soluções com Íons K, Ca, B e P.	36
Tabela 3. Fases selecionadas de fosfato de cálcio para aplicações biomédicas.	39
Tabela 4. Teor percentual dos componentes nas amostras em mol e peso.	42
Tabela 5. Cargas atômicas, parâmetros do potencial de Buckingham e parâmetros de correção de curto alcance.	55
Tabela 6. Distâncias de corte (Å) da primeira/segunda camada de coordenação para cálculos de coordenação e análise da distribuição de ângulo de ligação nos vidros simulados.	56
Tabela 7. Valores da temperatura de transição vítrea ($T_g \pm 5^\circ\text{C}$) das amostras BPSrK-V0, BPSrK-V0,25, BPSrK-V0,5, BPSrK-V1, BPSrK-V1,5 e BPSrK-V2, determinados a partir das curvas de DSC.	65
Tabela 8. Atribuições de picos para os espectros Raman das amostras BPSrK-V0, BPSrK-V0,25, BPSrK-V0,5, BPSrK-V1, BPSrK-V1,5 e BPSrK-V2.	68
Tabela 9. Posições e atribuições de bandas pertencentes aos espectros de absorção IR das amostras antes da imersão.	71
Tabela 10. Código das amostras, nível de cinza, milímetros de equivalência do alumínio (mmEq/Al) e erro.	76
Tabela 11. Atribuições dos espectros FTIR das amostras após imersão em SBF.	94
Tabela 12. Diâmetro das zonas de inibição obtidos para as amostras BPSrK-V0, BPSrK-V0,25, BPSrK-V0,5 e BPSrK-V1 em culturas bacterianas <i>S. aureus</i> e <i>P. aeruginosa</i>	100
Tabela 13. Distâncias de ligação (Å) dos pares O-X ($X = \text{O, B, P, Sr, K, V}^{4+}$ e V^{5+}), do-x, nas estruturas vítreas simuladas. Os desvios padrão foram obtidos a partir de três testes paralelos.	106
Tabela 14. Números de coordenação médios de O, B, P, Sr, K, V^{4+} e V^{5+} nas estruturas vítreas simuladas. Os desvios padrão foram obtidos a partir de três testes paralelos.	106
Tabela 15. Números de coordenação de Sr, K, V^{4+} e V^{5+} ao redor de B e P nas simulações dos vidros BPSrK-V0, BPSrK-V0,25, BPSrK-V0,5, BPSrK-V1, BPSrK-V1,5 e BPSrK-V2.	108

Sumário

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO	15
2.1 Estrutura vítrea	17
2.1.1 Estrutura atômica de vidros boratos	22
2.1.2 Estrutura atômica de vidros fosfatos	23
2.1.3 Estrutura atômica de vidros borofosfatos	25
2.1.4 Papel estrutural de V_2O_5 em vidros borofosfatos	27
2.2 Biomateriais	30
2.2.1 Estudos de bioatividade <i>in vitro</i>	32
2.2.2 Vidros em aplicações biomédicas	33
2.2.3 Vidros boratos bioativos	34
2.2.4 Vidros fosfatos bioativos	34
2.2.5 Vidros borofosfatos bioativos	35
2.2.6 Fosfatos de cálcio	36
2.2.7 Propriedades de bioatividade em vidros contendo V_2O_5	40
CAPÍTULO 3. MATERIAIS E MÉTODOS	42
3.1 Síntese das amostras	42
3.2.1 Difractometria de Raios X (DRX).....	43
3.2.2 Densidade Volumétrica (ρ) e Volume Molar (V_m).....	44
3.2.3 Espectrofotometria de Absorção óptica no Ultravioleta-Visível (UV-VIS). 45	
3.2.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	46
3.2.5 Espectroscopia Raman.....	47
3.2.6 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	48
3.2.7 Radiopacidade	48
3.2.8 Teste de citotoxicidade	50
3.2.9 Teste <i>in vitro</i> em SBF (<i>Simulated Body Fluid</i>) e Medidas de pH.....	51
3.2.10 Observação visual das amostras com microscópio óptico.....	52
3.2.11 Perda de massa.....	52
3.2.12 Teste de ação antibacteriana	53
3.2.13 Dinâmica Molecular: Detalhes da Simulação	53
CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO ANTES DA IMERSÃO EM SBF 57	
4.1 Caracterização das amostras antes da imersão em SBF	57
4.1.1 Difractometria de Raios X (DRX).....	57
4.1.2 Densidade volumétrica (ρ) e Volume molar (V_m)	58

4.1.3 Espectroscopia de absorção óptica	60
4.1.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	64
4.1.5 Espectroscopia Raman.....	67
4.1.6 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	70
4.1.7 Fração de átomos de Boro Tetracoordenados (N_4).....	72
4.1.8 Radiopacidade	75
CAPÍTULO 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO APÓS A IMERSÃO EM SBF	77
5.1 Teste de citotoxicidade.....	77
5.2 Medidas de pH	79
5.3 Análise visual das amostras após imersão em SBF em cada período.....	81
5.4 Perda de massa em solução SBF	83
5.5 Difractometria de Raios X (DRX).....	86
5.6 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	93
5.7 Teste de ação antibacteriana.....	99
CAPÍTULO 6. INVESTIGAÇÃO POR DINÂMICA MOLECULAR DA SÉRIE VÍTREA BPSrK-V	103
6.1 Estrutura vítrea simulada do vidro da série BPSrK-V	103
6.2 Propriedades estruturais.....	104
6.3 Bioatividade e MD: amostras BPSrK-V0, BPSrK-V0,25, BPSrK-V0,5 e BPSrK-V1.....	114
CAPÍTULO 7. CONCLUSÃO.....	116
CAPÍTULO 8. PERSPECTIVAS	118
REFERÊNCIAS.....	119

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

Os vidros bioativos são uma classe de materiais descrita pela primeira vez em 1969 por Hench *et al.* [1]. A composição inicial sintetizada do material consistia, em porcentagem em peso, de 45% de SiO₂, 24,5% de CaO, 24,5% de Na₂O e 6% de P₂O₅. Devido ao seu teor de SiO₂ e à relação CaO/P₂O₅ de 5% mol, foi denominado *Bioglass*® 45S5 [2]. Desde então, diversos vidros e vitrocerâmicas bioativas foram obtidas a partir da modificação e adição de novos componentes à composição [3,4]. Quando em contato com fluidos corporais ou simulados, os vidros bioativos promovem trocas iônicas que resultam na formação de hidroxiapatita (HA) ((Ca)₁₀(PO₄)₆(OH)₂) biologicamente ativa na sua superfície [5].

Embora o *Bioglass*® 45S5 seja eficaz no processo de regeneração óssea, este material apresenta uma taxa de degradação lenta, atribuída à presença de óxido de silício (SiO₂). O SiO₂ forma uma camada de sílica gel em sua superfície, o que retarda a formação de HA e limita a interação entre o vidro e fluido biológico. Para contornar essa limitação, novos sistemas vítreos formados por óxidos, como os óxidos de boro (B₂O₃) e fósforo (P₂O₅), têm sido desenvolvidos, apresentando propriedades bioativas pela formação de fosfatos de cálcio, ampliando suas aplicações biomédicas [6–10]. Compostos de fosfato de cálcio, em particular, têm ganhado destaque como biomateriais para substitutos ósseos [11,12]. As diferenças na composição e estrutura desses compostos influenciam significativamente seu comportamento, tanto em estudos *in vitro* quanto *in vivo* [9,12–18].

Além das propriedades bioativas, os vidros contendo B₂O₃ podem apresentar propriedades anti-inflamatórias e bactericidas [10,19,20]. Uma possibilidade de otimização das suas propriedades químicas e físicas é a inserção do formador P₂O₅ na sua estrutura. A presença de íons fosfatos (PO₄³⁻), encontrados na fase mineral óssea, contribui para a formação de HA nos vidros quando imersos em fluido corporal simulado [21–23].

Vidros borofosfatos têm sido investigados para diversas aplicações biomédicas, como *scaffolds* para tecidos moles e reparo ósseo, fibras de vidro para sistemas de liberação de agentes antibacterianos ou elementos traço, e para regeneração muscular. Estudos demonstraram a capacidade desses materiais de promover angiogênese, auxiliando na cicatrização de tecidos moles. Nestes sistemas, o boro desempenha um papel positivo na cicatrização de feridas, e sua coordenação pode influenciar reações biológicas [18,20,24,25].

A incorporação de íons metálicos aos vidros bioativos busca ampliar a funcionalidade do material [26–31]. Entre os elementos estudados para aplicações em engenharia de tecidos ósseos, o vanádio se destaca devido às suas propriedades biológicas [4,32–38]. Esse elemento pode estimular a síntese de insulina e mimetizar os efeitos de fatores de crescimento, promovendo a diferenciação de células formadoras de osso e a subsequente geração de hidroxiapatita. Compostos de vanádio, como vanadato (V) e vanadil (IV), demonstram biocompatibilidade e potencial osteogênico, acelerando a recuperação óssea [39]. Assim, a incorporação de vanádio em vidros bioativos tem sido amplamente investigada por seu potencial regenerativo [36,38,40].

Além disso, biomateriais com vanádio apresentam potencial para uso em radiologia e bioimagem, devido às suas propriedades fotoluminescentes na faixa de 450 a 800 nm. O vanádio também desempenha um papel importante na mineralização óssea, facilitando a nucleação e a cinética de crescimento de apatita, conforme demonstrado em estudos *in vivo* e *in vitro* [36,39–44].

Diante dos pontos abordados, este estudo tem como objetivo sintetizar e caracterizar o sistema vítreo B_2O_3 - P_2O_5 - SrO - K_2O , variando as concentrações de V_2O_5 em substituição ao P_2O_5 , para avaliar os efeitos do V_2O_5 nas propriedades estruturais, vibracionais, térmicas e bioativas dos vidros borofosfatos.

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Estrutura vítrea

O vidro tem sido produzido intencionalmente e também encontrado em contextos fortuitos ao longo dos anos, com algumas amostras datando de 8000 a.C. e uma maior prevalência a partir de 2500 a.C. Considerado um dos materiais mais importantes para a civilização humana, o vidro é amplamente utilizado no cotidiano, com aplicações em diversas áreas, como: janelas, dispositivos eletrônicos, recipientes para bebidas, tecnologia médica e design de interiores, contribuindo significativamente para o avanço tecnológico e social [45–48].

De modo a entender o que são os vidros, vale começar com a classificação de materiais sólidos, que podem ser estruturalmente classificados como cristalinos ou amorfos, de acordo com a distância e a forma como suas unidades básicas, átomos ou moléculas, estão conectadas. Nos materiais cristalinos, as unidades básicas são dispostas periodicamente ao longo de uma grande distância, o que é frequentemente chamado de ordem de longo alcance [49]. Em contraste, os materiais amorfos apresentam a ausência de arranjos periódicos tridimensionais, o que significa que as unidades básicas são organizadas de forma aleatória, resultando na alteração da ordem de longo alcance, embora a ordem de curto alcance seja mantida, ainda que com pequenas distorções [50].

A definição sobre o que são os vidros tem passado por modificações ao longo do tempo, sendo a mais recente a proposta por Zanotto e Mauro (2017) [51], que afirma: *“Vidro é um estado condensado da matéria, não cristalino e fora do equilíbrio, que apresenta uma transição vítrea (T_g). A estrutura dos vidros é semelhante à de seus líquidos super-resfriados (do inglês, Supercooled Liquids, SCL) originais, e eles relaxam espontaneamente em direção ao estado SCL. Seu destino final, no limite do tempo infinito, é cristalizar”*. Desse modo, a definição de vidro está ligada à sua natureza amorfa, caracterizada pela ausência de periodicidade a longo alcance, alcançada por meio de um fenômeno termodinâmico conhecido como transição vítrea [51,52]. Esse mecanismo pode ser compreendido por meio do gráfico de entalpia *versus* temperatura, que abrange desde acima do ponto de fusão até o zero absoluto, considerando o método tradicional de fusão e resfriamento, exibido na Figura 1.

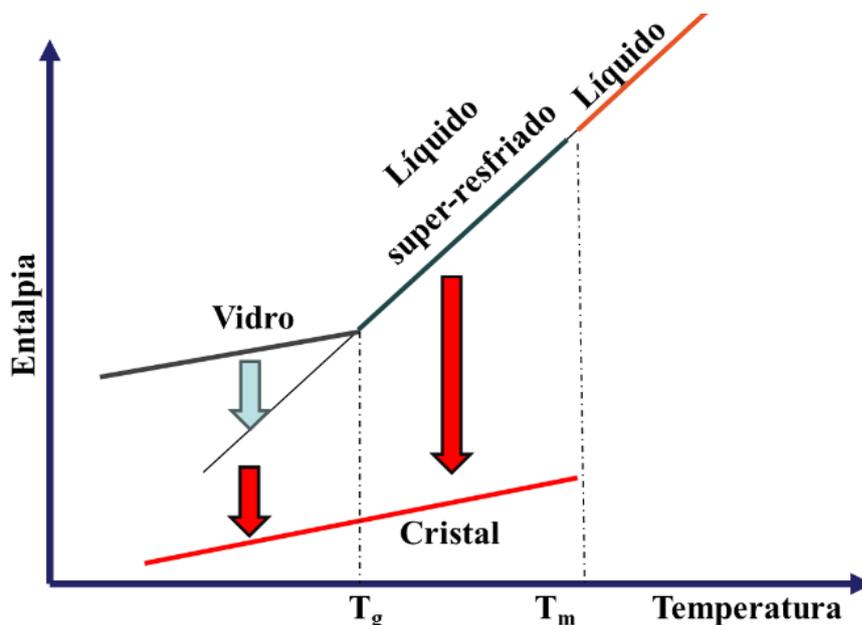


Figura 1. Gráfico de formação dos vidros (Entalpia vs. Temperatura). **Fonte:** Adaptado de Zanotto e Mauro (2017) [51].

A Figura 1 representa a correlação entre os estados líquido, vidro e cristalino em um diagrama de entalpia *versus* temperatura. Quando um líquido comum fundido é resfriado lentamente, ele começa a cristalizar ao atingir seu ponto de fusão (T_m , do inglês *melting point*), resultando em uma diminuição repentina na entalpia à medida que a cristalização ocorre. Em contraste, quando o líquido fundido é resfriado rapidamente abaixo de seu T_m , ele entra em um estado líquido super-resfriado (SCL). Nesse estado, a entalpia do material muda continuamente ao longo de uma ampla faixa de temperatura, sem a formação de cristais. Eventualmente, o material transita para o estado vítreo [51].

A temperatura nessa transição de estado físico é chamada de temperatura de transição vítrea (T_g), e nela o material passa de um estado rígido e vítreo para um estado mais macio e viscoso, permitindo o fluxo viscoso do material. Esta temperatura está relacionada à energia necessária para romper e formar as ligações covalentes nos vidros, marcando a mudança de um estado líquido super-resfriado para um estado sólido amorfo [53]. A taxa de resfriamento desempenha um papel importante nesse processo, pois afeta a mobilidade das moléculas do material. Desse modo, definir a taxa de resfriamento após a fusão é fundamental para as propriedades do vidro, em especial as propriedades mecânicas, tais como: o coeficiente de expansão térmica e a temperatura de transição vítrea, uma vez que estas são sensíveis ao histórico térmico do material [54,55]. Taxas de resfriamento mais baixas favorecem uma maior cristalização no vidro [56],

enquanto taxas de resfriamento altas aumentam a vitrificação devido maior mobilidade iônica [57]. Portanto, é importante ter um bom controle sobre a taxa de resfriamento do vidro durante o seu preparo.

Na investigação sobre a natureza vítrea, uma grande quantidade de pesquisas sobre vidros se concentra em silicatos, boratos e fosfatos, cujas estruturas foram investigadas por Zachariasen (1932) [58]. As estruturas desses vidros são descritas como sendo principalmente constituídas por tetraedros rígidos, como nos silicatos e fosfatos, além de apresentarem coordenação triangular plana, como ocorre nos boratos [59–63]. Zachariasen estipulou alguns requisitos para a formação de vidros a partir de óxidos metálicos. Esses requisitos são: (1) um átomo de oxigênio deve estar ligado a no máximo dois cátions; (2) o número de átomos de oxigênio ao redor do cátion deve ser pequeno; (3) os poliedros de oxigênio devem compartilhar apenas cantos entre si, e não arestas ou faces [58].

O modelo de Zachariasen, conhecido como teoria da rede aleatória, assume que os materiais consistem em uma rede de “blocos de construção” com a mesma conectividade química, independentemente de serem cristalinos ou amorfos. No caso do SiO_2 , os blocos de construção são tetraédricos, com um átomo de oxigênio em cada canto e um átomo de silício no centro. Blocos tetraédricos que compartilham os cantos podem ser organizados em configurações cristalinas ou vítreas. Para simplificar os arranjos 3D complexos, Zachariasen utilizou uma representação 2D para descrever materiais cristalinos e amorfos, exibida nas Figuras 2(a) e 2(b), respectivamente. Na representação 2D do SiO_2 , cada átomo de silício está conectado a três átomos de oxigênio, conforme indicado pelos círculos azuis nas Figuras 2(a) e 2(b). Embora o modelo de Zachariasen fosse consistente com dados de difração de raios X de materiais óxidos, na época faltava uma verificação empírica mais definitiva, a qual foi posteriormente confirmada por Lichtenstein *et al.* (2012) [64] e mais bem ilustrada por Burson *et al.* (2015), conforme observado nas Figuras 2(c) e 2(d) [65].

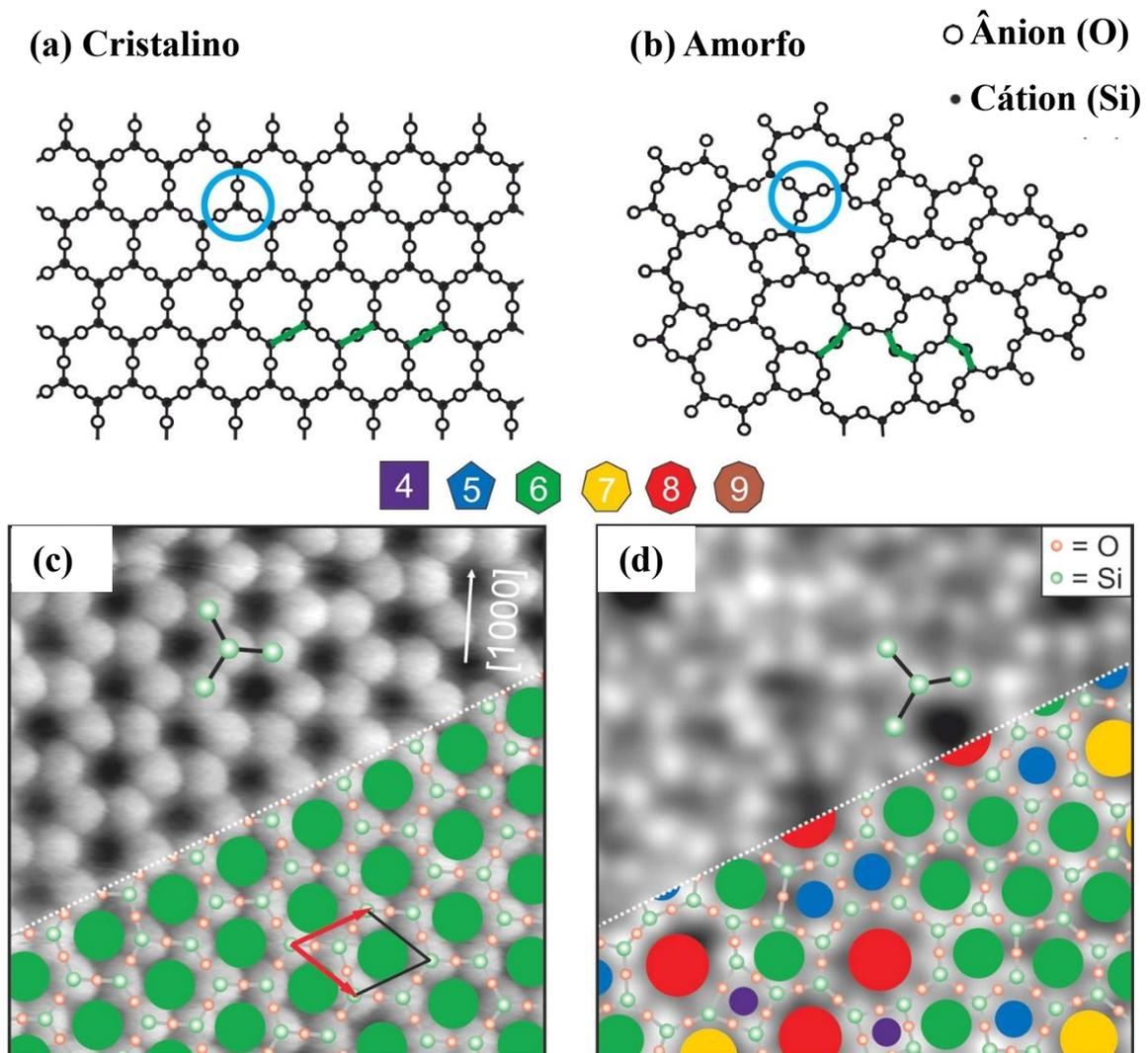


Figura 2. Modelo de rede aleatória de Zachariasen apresentado juntamente com imagens de microscopia de tunelamento de varredura (STM) de SiO_2 para regiões (a e c) cristalinas e (b e d) amorfas. Em c e d, as esferas representam a quantidade de Si presentes nos anéis, sendo distinguido por cores. **Fonte:** Adaptado de Burson *et al.* (2015) [65].

Na Figura 2 tanto as estruturas cristalinas quanto as amorfas exibem a mesma unidade de construção, marcadas com um círculo azul no modelo e com círculos verdes conectados nas imagens experimentais, mas apresentam ângulos diferentes entre essas unidades (linhas verdes em (a) e (b)).

Zachariasen ainda apresentou uma classificação dos óxidos dentro de uma matriz vítrea, dividido em três grupos, de acordo com seus papéis na estrutura:

Formadores de rede: Óxidos que têm a capacidade de formar vidros, sendo os três óxidos formadores de rede mais utilizados são o SiO_2 , GeO_2 , TeO_2 , B_2O_3 ou P_2O_5 . No entanto, outros óxidos como Bi_2O_3 , As_2O_3 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 e V_2O_5 também

podem atuar como formadores de rede em determinadas circunstâncias. Formam a estrutura principal de um vidro [52,58,66]. A Figura 3, exibe uma estrutura de tetraedros a base de B_2O_3 que compartilham um oxigênio.

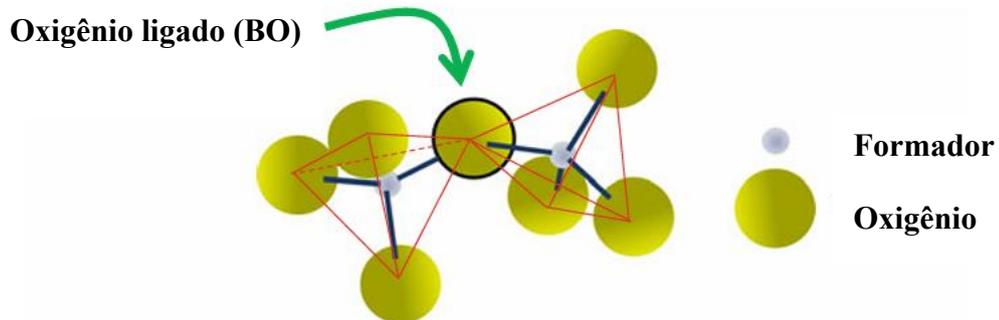


Figura 3. Estrutura compartilhada de tetraedros de formadores. **Fonte:** Adaptado de Silva (2016) [25].

Modificadores de rede: Os modificadores são incapazes de formar uma rede tridimensional contínua por conta própria, como os íons de metais alcalinos e alcalinos terrosos (M^+ e M^{2+}). Dessa forma, sua presença na matriz vítrea afeta a conectividade da rede, quebrando as ligações entre oxigênios ligados (BO, do inglês *Bridged Oxygen*) e criando oxigênios não ligados (NBO, do inglês *Non-Bridged Oxygen*). Por exemplo, quando os íons M^+/M^{2+} são introduzidos em um vidro borato, as ligações de BO em B–O–B são quebradas e duas ligações de NBO em B–O são formadas. As duas cargas negativas nos NBO são então compensadas pelos cátions M^+/M^{2+} . Isso contribui para a alteração das propriedades na matriz vítrea, como viscosidade e estabilidade físico-química do vidro [25,52,66]. A Figura 4, exibe uma representação esquemática de como modificadores atuam na rede vítrea com a formação de NBOs.

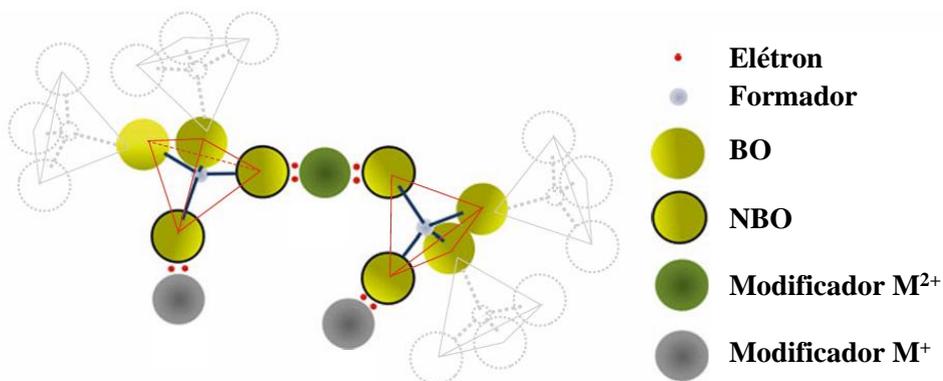


Figura 4. Esquema demonstrativo de um átomo de oxigênio de óxido formador sendo compartilhado com um cátion modificador. **Fonte:** Adaptado de Silva (2016) [25].

Intermediários: Os óxidos formadores secundários, ou simplesmente óxidos intermediários, são aqueles que, por definição, são capazes de formar vidro, mas apenas se estiverem associados a um formador primário. Em outras palavras, eles podem participar diretamente da rede vítrea, formando ligações covalentes e compondo arranjos com os óxidos formadores. Embora não possam formar vidros por conta própria, eles podem reforçar ou enfraquecer a estrutura da rede vítrea. Esta classe de óxidos se encontra entre os formadores e os modificadores de rede [25,52,66]. A Figura 5, demonstra como os modificadores atuam na rede vítrea.

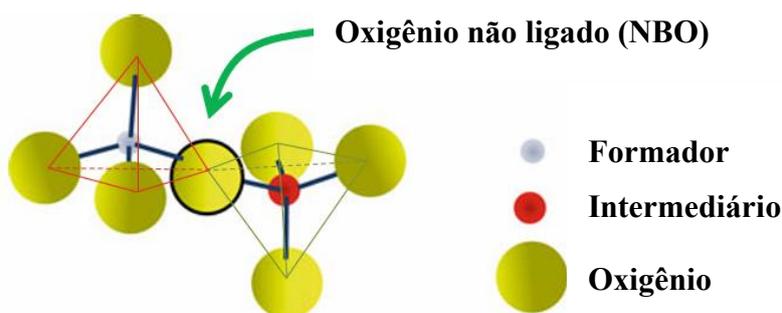


Figura 5. Esquema demonstrativo de compartilhamento de um átomo de oxigênio entre um óxido formador e um intermediário. **Fonte:** Adaptado de Silva (2016) [25].

2.1.1 Estrutura atômica de vidros boratos

A estequiometria e as propriedades eletrônicas do boro e do oxigênio sugerem que a reação entre B^{3+} e O^{2-} resulta na formação de unidades estruturais básicas constituídas por um cátion de boro tricoordenado e ânions de oxigênio bicoordenados. A hibridização sp^2 do átomo de boro central nessas unidades promove uma geometria trigonal plana, caracterizando a formação de triângulos de boro-oxigênio. Essa estrutura é observada tanto em redes cristalinas quanto em estruturas amorfas do óxido de boro [48,67–69].

A estrutura vítrea dos boratos apresenta uma complexidade quando comparada à dos silicatos e fosfatos [68,70–72]. O vidro borato puro é predominantemente constituído por anéis de boroxol e unidades trigonais BO_3 . A adição de modificadores alcalinos e/ou alcalino-terrosos ($M'O$ e M_2O) induz transformações estruturais complexas e dependentes da composição. Inicialmente, a conversão de unidades trigonais BO_3 em tetraédricas BO_4 leva a um aumento na conectividade da rede, formando anéis ou dímeros de borato [70,73–75]. No entanto, com o aumento da concentração de modificadores, ocorre a reconversão de tetraedros em unidades trigonais, diminuindo a conectividade.

A formação de piroboratos e ortoboratos é possível nesses casos, sendo influenciada pela natureza do cátion introduzido [76]. Esse fenômeno, conhecido como anomalia do boro, é caracterizado pela presença de mínimos ou máximos locais em propriedades como a temperatura de transição vítrea e o coeficiente de expansão térmica [77].

A Figura 6 ilustra a diversidade estrutural dos boratos, evidenciando a flexibilidade do boro em formar diferentes unidades estruturais e a conseqüente variedade de propriedades dos vidros boratos.

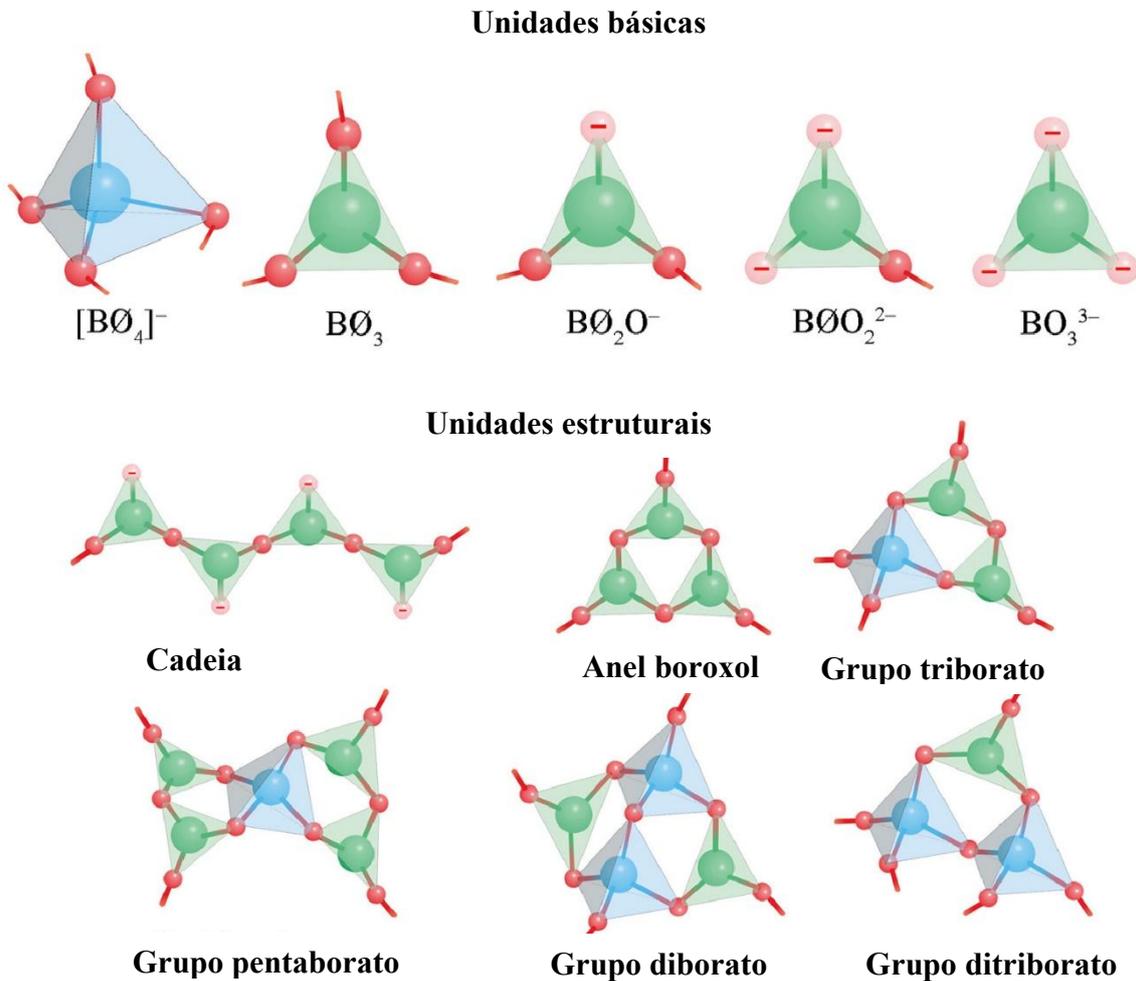


Figura 6. Unidades estruturais de vidros boratos. Sinais negativos indicam NBOs. A esfera maior representa o boro (BO₃ em verde e BO₄ em azul) e, a menor o oxigênio. **Fonte:** Adaptado de Koroleva e Shtenberg (2023) [78].

2.1.2 Estrutura atômica de vidros fosfatos

As propriedades dos vidros de fosfatos dependem de suas estruturas, as quais são determinadas pela química, concentração e ambientes de coordenação dos óxidos metálicos adicionados aos vidros, bem como pelos efeitos desses óxidos nas distribuições de ânions de fosfato resultantes (comprimento das cadeias) [60,79–81].

Os vidros de fosfatos contêm uma unidade estrutural tetraédrica de fosfato [PO₄] altamente assimétrica [82], essa assimetria estrutural é a principal responsável pela baixa durabilidade desses vidros, facilitando a hidratação das ligações P–O–P [83]. Vidros fosfatos apresentam estruturas reticuladas constituídas por tetraedros de fosfato conectados por oxigênios ligados, formando ânions de diferentes complexidades. A nomenclatura *P_n* é empregada para quantificar esses ânions, sendo *n* o número de tetraedros de fosfato presentes. Alternativamente, a notação *Q_n*, em que *n* representa o número de oxigênios ligados por tetraedro (*n* = 0, 1, 2, 3), permite classificar os diferentes tipos de tetraedros de fósforo presentes na rede. Por exemplo, um ânion *P₃* é composto por três tetraedros de fosfato, incluindo um tetraedro *Q₂* que conecta dois tetraedros *Q₁*. O tamanho do ânion fosfato possui relação inversa com a razão oxigênio-fósforo (O/P), parâmetro amplamente utilizado na caracterização de composição de vidros [48,81,84]. A Figura 7 resume essas notações estruturais.

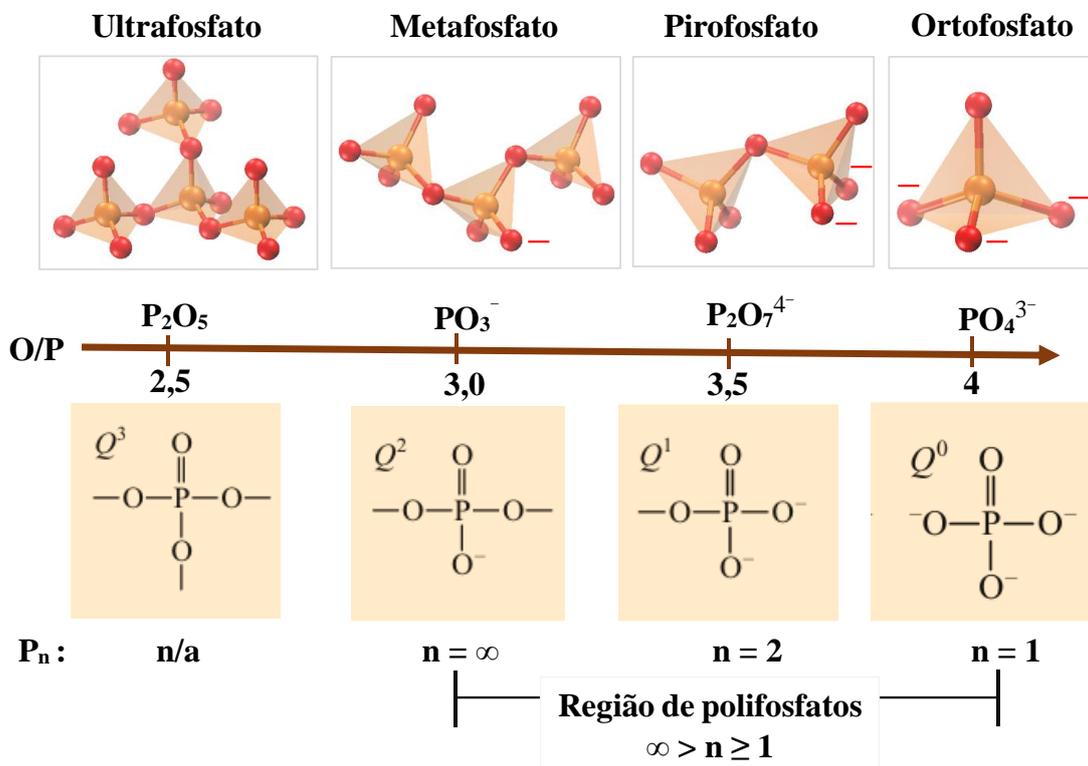


Figura 7. Demonstração das notações usadas na descrição de estruturas de grupos fosfatos e razões características O/P. **Fonte:** Adaptado de [48,81,85].

Os vidros de fosfatos podem ser classificados em diferentes categorias com base na razão O/P (Figura 7): ultrafosfatos (2,5 < O/P < 3), metafosfatos (O/P = 3), polifosfatos (3,0 < O/P < 4,0), pirofosfatos (O/P = 3,5) e ortofosfatos (O/P = 4,0) [82]. A categorização

das composições de vidros de fosfato em conjuntos baseados em unidades estruturais é uma forma de entender as tendências de composição e propriedade. Quando óxidos metálicos são adicionados a um vidro fosfato, o oxigênio adicional é incorporado na rede de fosfato como oxigênio não ligado, produzindo ânions mais curtos com o aumento da razão O/P. Adicionalmente, fazem com que os grupos estruturais mudem de Q_3 para Q_2 , Q_1 e Q_0 . Devido a isso, os vidros fosfatos podem ter uma grande variedade de estruturas, desde uma rede totalmente reticulada, como o P_2O_5 vítreo baseado em tetraedros Q_3 , passando pela estrutura polimérica de longos ânions P_n ($n > 50$) encontrados em vidros de metafosfato, até unidades curtas de pirofosfato ($n \leq 2$) e monofosfato em vidros com $O/P \geq 3,5$ [83,85].

2.1.3 Estrutura atômica de vidros borofosfatos

O B_2O_3 tem sido incorporado ao P_2O_5 para obter vidros borofosfatos (BP) com o objetivo de melhorar propriedades como durabilidade química, condutividade iônica, aplicações em óptica não linear e biomédicas [74,75,86–90].

A estrutura atômica de um vidro de BP é geralmente determinada por dois fatores: (1) a razão B/P e (2) concentração total de formador de rede. A variação desses dois fatores resulta em uma certa variedade de composições de vidro e variações nas características estruturais. É útil distinguir dois tipos de vidros BP de acordo com a sua razão B/P: vidros com alto teor de boro (razão B/P ≥ 1) e vidros com baixo teor de boro (razão B/P < 1) [18].

Somado a esses fatores, Larink *et al.* (2012) [91], após comparar seus dados experimentais de vidros borofosfatos alcalinos com o modelo de ligação aleatória, constataram evidências claras de que as ligações boro-oxigênio-fósforo são preferidas. Em particular, as unidades B^4-O-P^3 se mostraram muito estáveis e, portanto, formadas preferencialmente. As ligações heteroatômicas preferenciais também aumentam a conectividade da rede [92]. A interconexão das redes de borato e fosfato também foi confirmada por estudos termodinâmicos em vidros BP alcalinos, os quais mostram que as ligações P–O–B são mais estáveis do que uma mistura de ligações P–O–P e B–O–B [93,94].

A estrutura dos vidros BP é caracterizada pela nomenclatura P^n_mB e B^n_mP , sendo que n representa o número de oxigênios ligados e m o número de ligações heteroatômicas por unidade formadora de rede ($m \leq n$). Assim, as possíveis ligações em vidros BP alcalinos, serão apresentadas na Figura 8.

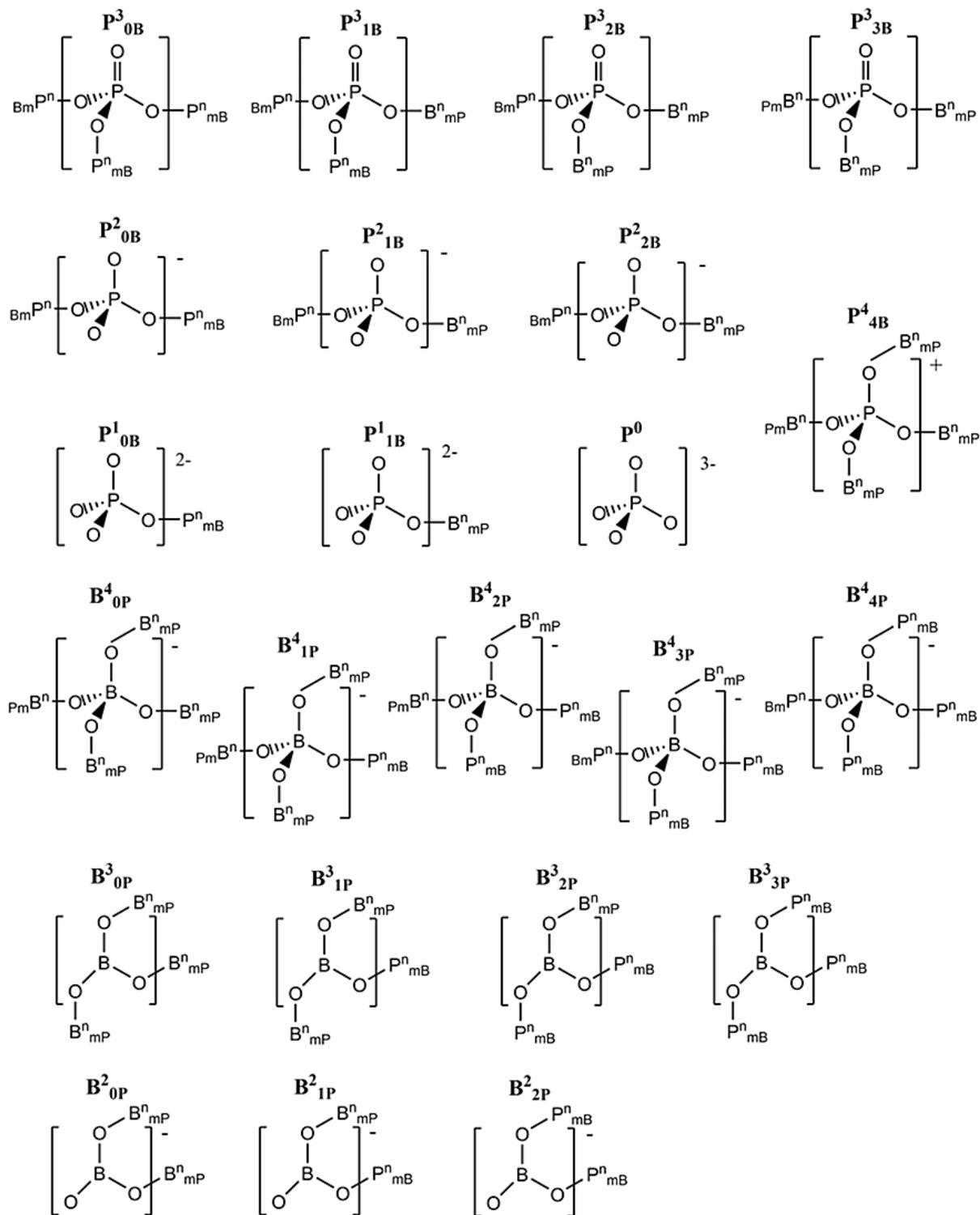


Figura 8. Estrutura local e a conectividade dos vidros borofosfato com composição $[M_2O]_{1/3}[(B_2O_3)_x(P_2O_5)_{1-x}]$ ($M = Li, K, Cs$). As ligações $P=O$ presentes nas unidades estruturais P^3mB ($m > 0$) apresentam caráter de dupla ligação parcial, sendo as cargas consideradas. **Fonte:** Adaptado de [18,92].

2.1.4 Papel estrutural de V₂O₅ em vidros borofosfatos

A utilização de V₂O₅ em sistemas boratos, fosfatos e borofosfatos tem levantado interesse relação às suas propriedades elétricas, ópticas, mecânicas e bioatividade [37,86,95–100]. O vanádio, um metal de transição com orbitais 3d parcialmente preenchidos, e apresenta múltiplos estados de valência (V³⁺, V⁴⁺ e V⁵⁺) [101]. Quando adicionado a um sistema vítreo de baixa basicidade óptica, parte dos íons V⁵⁺ é reduzida a V⁴⁺, coexistindo ambos os estados de valência no vidro. Os íons V⁴⁺ formam sítios octaédricos e tetraédricos distorcidos, enquanto os íons V⁵⁺ se manifestam como unidades piramidais trigonais VO₅ na rede vítrea. A incorporação de vanádio no vidro forma íons vanadil (VO₂⁺) com simetria tripla ou quádrupla, modificando a estrutura local [102].

O V₂O₅ pode atuar como modificador ou formador de rede, dependendo da concentração presente [103]. O grau de anisotropia do vanádio aumenta na sequência V₂O₃, VO₂ e V₂O₅ [99,104,105]. Diversos autores observaram que os íons de vanádio em vidros fosfatos predominantemente se encontram nos estados de valência inferiores V³⁺ e V⁴⁺ [106–108]. Em contrapartida, em vidros boratos alcalinos e borossilicatos, os íons pentavalentes V⁵⁺ são majoritários [109–111]. A distribuição dos diferentes estados de valência dos íons de vanádio no vidro é frequentemente influenciada por fatores como tipo de vidro, composição e condições de fusão [112,113].

Investigações espectroscópicas [109,114–117] de UV-Vis revelaram que os íons de vanádio trivalente, com emissão na região do verde, geralmente apresentam coordenação octaédrica distorcida com oxigênio, apresentam duas bandas de absorção características em torno de 350-400 nm e 580-680 nm, com transição do tipo ³T_{1g}(F) → ³T_{2g}(F), além de uma possível banda na região UV devido à transferência eletrônica no próprio íon vanádio. Os íons de vanádio tetravalente, azulados, são considerados íons vanadil (VO₂⁺) e apresentam quatro bandas fracas características em torno de 420 nm, 760-860 nm e ~1000 nm, além de uma possível banda na região UV, com transições do tipo ²B_{2g} → 2E_g. Os íons de vanádio pentavalente, amarelo claro, correspondem à configuração *d*⁰, não apresentando transições *d-d*, mas exibindo uma banda de transferência de carga característica em torno de 380 nm.

Alguns estudos têm demonstrado que o componente [VO₄]³⁻ emite luz de forma intrínseca quando excitado por radiação ultravioleta (UV). Os espectros de emissão amplos são atribuídos à transferência de carga ligante-metal (V⁵⁺ → O²⁻). A intensa emissão de fotoluminescência no sistema de vanadato [VO₄]³⁻ ocorre devido à recombinação de pares elétron-lacuna entre as bandas de condução 3d do

Vanádio e as bandas de valência 2p do Oxigênio. O diagrama de níveis de energia do grupo VO_4^{3-} é ilustrado na Figura 9. Embora essas transições sejam *spin*-proibidas na simetria ideal T_d , as transições de luminescência ocorrem devido à deformação do tetraedro ideal nos grupos $(\text{VO}_4)^{3-}$ [118–120].

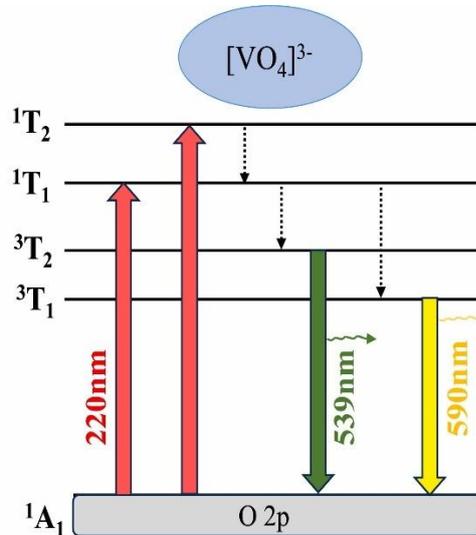


Figura 9. Diagrama de níveis de energia do grupo $[\text{VO}_4]^{3-}$. Fonte: Adaptado de [120]

A adição de um óxido modificador às redes de vidros fosfatos e boratos resulta em comportamentos distintos. Nos boratos, a adição do óxido modificador aumenta o grau de polimerização, convertendo o boro de coordenação trigonal para tetraédrica. Por outro lado, nos fosfatos, o óxido modificador apresenta efeito despolimerizante [74]. A adição de V_2O_5 a rede borofosfato produz os possíveis arranjos estruturais de acordo com alguns estudos, os quais podem ser observados nas Figura 10 e 11.

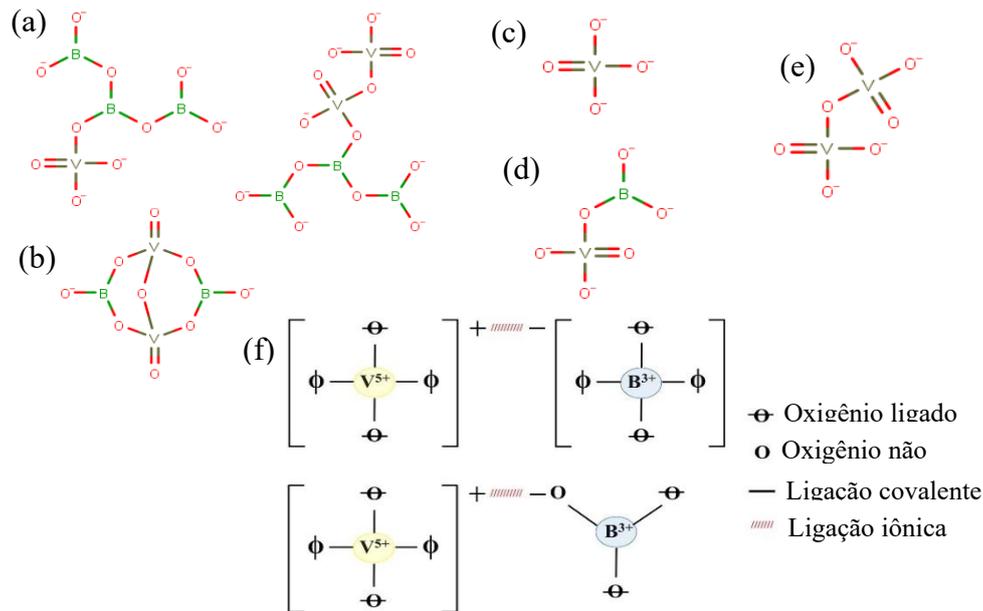


Figura 10. Diagrama esquemático de diferentes grupos borovanadatos formados após adição de V_2O_5 em vidros boratos. (a) Metaborovanadato, (b) Diborovanadato, (c) Ortovanadato, (d) Piroborovanadato, (e) Pirovanadato e (f) Presença de ligação iônica entre a rede de V e B para compensação de carga, sendo \bigcirc é oxigênio ligado e \circ é oxigênio não ligado. Fonte: Adaptado de [99,121].

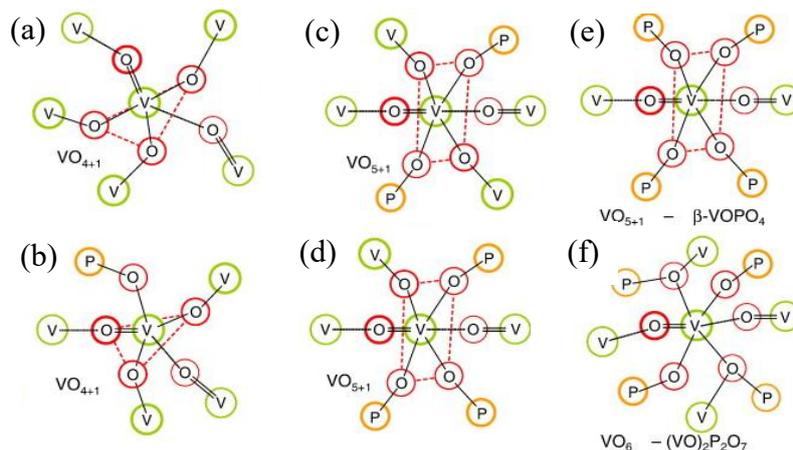


Figura 11. Unidades estruturais de Composições $xV_2O_5(1-x)P_2O_5$, sendo $x = 0,50$ e $0,75$ em comparativo com cristais $\beta-V_2O_5$ devido semelhança nas ligações. (A) VO_{4+1} pirâmide trigonal para $v-V_2O_5$; (B) VO_{4+1} bipirâmide trigonal e (C) VO_{5+1} pirâmide quadrada para VPO_{73} ; (d) VO_{5+1} pirâmide quadrada para VPG intermediário entre VPO_{73} e VPO_{50} ; (e) VO_{5+1} pirâmide quadrada do cristal $\beta-V_2O_5$ e (f) VO_6 octaedro distorcido do cristal $(VO)_2P_2O_7$ para VPO_{50} . A espessura das linhas em torno dos átomos de oxigênio indica a força da ligação com o átomo central de vanádio. As linhas tracejadas (vermelhas) marcam os planos base (ou equatoriais) das pirâmides. Fonte: Adaptado de [122].

Conforme observado na Figura 10, as unidades formadas pelos grupos boratos sofrem alterações com o vanádio ocupando regiões que antes eram do boro,

sendo assim incorporado a grupos como penta-, tetra-, piro- e ortoborato. Considerando o estado de oxidação do vanádio +5, comumente encontrado em vidros boratos, a carga do vanádio pentavalente com coordenação tetraédrica deve ser positiva. Assim, a presença de oxigênio não ligado e $[\text{BO}_4]^-$ é então razoável para neutralizar essa carga positiva do sítio $[\text{VO}_4]^+$. Portanto, deve haver uma ligação iônica junto com a rede covalente entre essas espécies de B_2O_3 e V_2O_5 [99,121].

Por meio de dados de difração de nêutrons, Hoppe *et al.* (2012), investigaram a estrutura atômica de vidros e cristais a base de $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$, a fim de entender o arranjo das geometrias desses sistemas. Na Figura 10, é observado o resultado das estruturas obtidas nas interações P–O–V. As ligações V–O subligadas, com comprimentos de aproximadamente 0,190 nm, equilibram as ligações P–O sobreligadas nas conexões V–O–P. A totalidade ou a grande maioria das ligações P–O formam essas pontes V–O–P, resultando em unidades Q_0 ou Q_1 [122].

2.2 Biomateriais

Um biomaterial é qualquer implante ou dispositivo, de natureza biológica ou sintética, utilizado para interagir com o corpo humano. As propriedades necessárias para biomateriais são determinadas rigorosamente, e as quatro categorias a seguir são caracterizadas antes da implantação [123–125].

1. Biocompatibilidade: Um implante em contato com tecido vivo não pode causar nenhum dano ao tecido circundante, ou seja, o implante deve ser não tóxico, não alergênico e não carcinogênico.
2. Propriedades mecânicas e físicas: São necessárias propriedades mecânicas e físicas adequadas para substituir e restaurar o tecido. Propriedades importantes são dureza, resistência ao desgaste e fadiga. Para implantes ósseos, também é necessária porosidade suficiente para corresponder à estrutura porosa do osso cortical e esponjoso.
3. Propriedades químicas: Conforme o material se degrada, ele pode liberar subprodutos no corpo ou no ambiente. À análise dos produtos de degradação é essencial para garantir que eles não sejam prejudiciais ao longo do tempo.
4. Fabricação: A fabricação do biomaterial deve ser de alta qualidade e a um custo econômico razoável. Além disso, os produtos acabados devem ser esterilizáveis.

Diversos tipos de materiais têm sido utilizados na reconstrução de defeitos ósseos: metais, polímeros (naturais ou sintéticos) e cerâmicas (incluindo vidros). Cada tipo de material possui propriedades e vantagens únicas, dependendo da aplicação específica e do resultado desejado, estes podem ser utilizados como compósitos e híbridos. No entanto, um dos requisitos principais e mínimos para biomateriais é a biocompatibilidade, o que significa que o material não causa uma reação adversa ou rejeição pelo sistema imunológico do corpo [124]. Além disso, para a engenharia de tecidos ósseos, seria altamente benéfico se o material suportasse a osteocondução (crescimento do tecido ósseo na superfície do material) ou até mesmo a osteoindução (estimulação da formação de novo osso) [126–128].

Os primeiros materiais utilizados na cura regenerativa do tecido ósseo foram principalmente materiais que forneciam suporte mecânico; sendo geralmente inertes; permitindo a biocompatibilidade, mas com limitações como propriedades de pouca degradação (ou inexistente) e capacidade limitada de promover a regeneração tecidual. Esses biomateriais têm sido amplamente utilizados em aplicações ortopédicas e odontológicas e ainda são uma abordagem padrão em muitos casos, incluindo materiais como metais (por exemplo, aço inoxidável, titânio) em parafusos e placas, e polímeros, como cimentos ósseos e preenchimentos à base de acrilato (por exemplo, polimetilmetacrilato; PMMA), para fornecer alta estabilidade mecânica [1,129–131].

Embora os metais e polímeros tenham sido amplamente utilizados e ainda sejam um padrão em muitas aplicações, suas limitações em termos de degradação e capacidade de promover a regeneração tecidual têm impulsionado a busca por materiais mais bioativos. Nesse sentido, biocerâmicas têm boa biocompatibilidade e muitas vezes propriedades mecânicas mais adequadas para reparo de tecidos duros em comparação com outros materiais (ou seja, não muito abaixo ou acima das de um osso nativo), e, portanto, são frequentemente considerados os biomateriais mais promissores no campo. As biocerâmicas podem ser categorizadas em cerâmicas (cristalinas), vidros (amorfas) e vitrocerâmicas (parcialmente cristalinas), e foram relatadas como não apenas osteocondutivas, mas muitas vezes osteoindutivas [132]. Composições de fosfatos de cálcio, desde hidroxiapatitas, de degradação muito lenta, até fosfatos de beta-tricálcio (β -TCP) reabsorvíveis, imitam de perto a fase inorgânica do osso e são frequentemente utilizadas em revestimentos de implantes ou como cimentos ósseos injetáveis [16,133,134]. Além disso, os vidros bioativos são uma classe importante de

biocerâmicas, sendo os primeiros materiais sintéticos a demonstrar uma ligação rápida e direta com o tecido ósseo [135,136]. A maioria dos produtos comerciais atuais é baseada em silicatos, mas várias composições diferentes, como vidros de fosfato e borato, também estão sendo pesquisadas.

Vidro bioativo pode ser definido como um vidro que é tanto biocompatível quanto reativo na superfície. Esta classe de biomateriais foi originalmente desenvolvida para resolver o problema de rejeição com implantes cirúrgicos de metal ou plástico [1]. Desde o surgimento do “Bioglass” de Larry Hench em 1969 [1], o uso de vidros bioativos para implantes cirúrgicos tem crescido significativamente. Além disso, os vidros bioativos têm sido implicados na reparação de tecido ósseo, reparação dental e maxilofacial, e reparação de tecidos moles [137,138], sendo também utilizados como veículos de entrega de medicamentos para doenças ósseas.

2.2.1 Estudos de bioatividade *in vitro*

A bioatividade é uma propriedade fundamental dos vidros bioativos, caracterizada pela capacidade de induzir a formação de tecido ósseo. Essa propriedade é avaliada *in vitro* por meio da análise de alterações de pH, concentrações iônicas e formação de camadas na superfície do vidro. O fluido corporal simulado (*simulated body fluid*, SBF), que mimetiza o plasma sanguíneo humano, é amplamente utilizada para esses testes. Com pH tamponado em torno de 7,4, o SBF permite simular o ambiente fisiológico [128,139,140]. O SBF apresenta concentrações iônicas semelhantes ao plasma sanguíneo humano, conforme detalhado na Tabela 1 [139].

Tabela 1. Concentrações iônicas (mM) no plasma sanguíneo humano e no fluido corporal simulado (SBF).

Íon	Plasma sanguíneo humano	SBF
Sódio (Na ⁺)	142	142
Potássio (K ⁺)	5	5
Magnésio (Mg ²⁺)	1,5	1,5
Cálcio (Ca ²⁺)	2,5	2,5
Cloreto (Cl ⁻)	103	147,8
Bicarbonato (HCO ³⁻)	27	4,2
Fosfato (HPO ₄ ²⁻)	1	1
Sulfato (SO ₄ ²⁻)	0,5	0,5

Fonte: Adaptado de Kokubo e Takadama (2006) [139].

Notavelmente, as concentrações de íons Cl⁻ e HCO³⁻ no SBF diferem das concentrações iônicas no plasma sanguíneo. Outras composições de SBF foram testadas, mas soluções com maior concentração de HCO³⁻ são instáveis e os carbonatos de cálcio precipitam mais facilmente nessas soluções [141].

2.2.2 Vidros em aplicações biomédicas

A composição específica de um vidro bioativo de silicato, conhecida como 45S5 na literatura e Bioglass® no mercado, é composta por quatro óxidos diferentes (45,0% SiO₂-24,5%-Na₂O-24,5% CaO-6,0% P₂O₅). Esse foi o primeiro vidro bioativo idealizado pelo pioneiro Larry Hench em 1969, quando sua equipe descobriu que o vidro se ligava a tecidos moles e duros após seis semanas de implantação em ossos femorais de ratos [1]. O fenômeno do vidro se ligar aos tecidos e formar hidroxiapatita na superfície do osso é conhecido como biocompatibilidade. Antes do desenvolvimento do Bioglass®, todos os materiais de implante, como metais e polímeros, desencadeavam uma reação imunológica e encapsulamento após a implantação, em vez de formar uma ligação estável com os tecidos [129,142]. O Bioglass®, por outro lado, provou ser biocompatível ao estimular uma resposta benéfica no corpo, promovendo a regeneração dos tecidos ao longo do tempo [1].

Desde a invenção do Bioglass®, diversos tipos de vidros bioativos surgiram ao longo dos anos, incluindo vidros à base de boro e fósforo. As composições contendo CaO e P₂O₅ têm sido amplamente estudadas, dado que cálcio e fósforo são componentes essenciais da hidroxiapatita [18,20,123,143–145]. Além de criar diferentes

composições, os pesquisadores continuam a modificar as composições básicas dopando-as com íons de interesse [77,146–148].

2.2.3 Vidros boratos bioativos

Os vidros à base de boro são uma das principais classes de vidros bioativos, nos quais a sílica é substituída por boro. Em comparação com os vidros bioativos de silicato, os boratos apresentam uma taxa de degradação mais rápida, maior formação de hidroxiapatita e liberação mais rápida de íons [143,149]. Ao longo dos anos, uma ampla variedade de vidros boratos foi desenvolvida. Uma destas composições, conhecida como 13-93B3 na literatura e comercialmente como Mirragen®, tem contribuído para a cura de feridas crônicas na clínica [150–152].

Um benefício dos vidros boratos bioativos é que sua taxa de reação pode ser facilmente alterada pelo teor de boro do vidro. Alterar facilmente a taxa de reação do vidro é vantajoso, pois permite que a reatividade da superfície do vidro seja ajustada para seu uso específico em cada caso. Além disso, os vidros borato têm demonstrado efeitos biológicos adicionais. Por exemplo, vidros bioativos à base de boro têm mostrado promover a proliferação e diferenciação celular, além de estimular a cicatrização de feridas [133,153–155].

2.2.4 Vidros fosfatos bioativos

Vidros à base de fósforo constituem outra classe de vidros bioativos, formando uma família de materiais que apresenta a capacidade de regular o pH durante a degradação e demonstraram promover a angiogênese, características que, somadas à semelhança química com o tecido ósseo, os tornam promissores para aplicações biomédicas [134,156]. A composição desses vidros pode ser amplamente ajustada, permitindo um controle preciso da solubilidade e biocompatibilidade. Além disso, a extensa região de formação vítrea possibilita o desenvolvimento de materiais personalizados para uma variedade de aplicações biológicas. Em particular, vidros fosfatos e outros vidros bioativos têm sido explorados para a liberação controlada de íons antibacterianos e para a engenharia de tecidos [157–161].

Para reparo de tecidos duros e moles, vidros de fosfato biodegradáveis podem ser fabricados como *scaffolds* para regeneração óssea, fibras de vidro para sistemas de liberação de antibacterianos ou oligoelementos e para regeneração muscular. Fibras de vidro de fosfato também são adequadas para reforço de implantes

biodegradáveis. Como biomateriais, os vidros $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ demonstram biocompatibilidade, baixa toxicidade e mínima resposta inflamatória, além de serem degradáveis em ambientes aquosos [138,156].

2.2.5 Vidros borofosfatos bioativos

Os vidros borofosfato são constituídos pelas redes formadoras de B_2O_3 e P_2O_5 , apresentando unidades estruturais semelhantes aos vidros borato e fosfato puros. Diversos estudos investigaram o uso de vidros borofosfato para aplicações médicas, como implantes ósseos, dispositivos de liberação de medicamentos ou engenharia de tecidos moles [10,87,89,156,162]. A obtenção de produtos específicos, como compósitos ou *scaffolds*, é uma ferramenta valiosa para atender as demandas de cada aplicação [18].

Para a investigação da bioatividade de vidros borofosfatos, é utilizada a imersão em SBF, durante a qual ocorrem trocas iônicas entre o vidro e a solução, resultando em alterações físico-químicas no meio. Essas modificações alteram a razão B/P, a qual tem um impacto significativo na liberação iônica durante a hidrólise, contribuindo para a reação de formação de ácidos fosfórico e bórico, além de hidróxidos alcalinos e alcalino-terrosos, alterando o pH da solução [87]. Assim, as concentrações relativas e constantes de dissociação ácida (pKa) determinarão o pH da solução. A Tabela 2 apresenta as constantes de dissociação à temperatura ambiente para algumas das espécies que se espera estar presentes na solução quando vidros borofosfatos estiverem em contato com SBF [87].

Tabela 2. Constantes de Dissociação Ácida (pKa) para Espécies possíveis em soluções com Íons K, Ca, B e P.

Equilíbrio ácido-base	Etapa	Temperatura (°C)	pKa(pKb)
$B(OH)_3 + H_2O = B(OH)_4^- + H^+$	1	25	9,27
$B(OH)_4^- + H_2O = B(OH)_5^- + H^+$	2	25	>14
$Ca^{2+} + 2H_2O = Ca(OH)_2 + 2H^+$		25	12,6 (1,4)
$H_2CO_3 = (HCO_3)^- + H^+$	1	25	6,35
$(HCO_3)^- = (CO_3)^{2-} + H^+$	2	25	10,33
$H_3PO_4 = (H_2PO_4)^- + H^+$	1	25	2,16
$(H_2PO_4)^- = (HPO_4)^{2-} + H^+$	2	25	7,21
$(HPO_4)^{2-} = (PO_4)^{3-} + H^+$	3	25	12,32
$H_4P_2O_7 = (H_3P_2O_7)^{3-} + H^+$	1	25	0,91
$(H_3P_2O_7)^- = (H_2P_2O_7)^{2-} + H^+$	2	25	2,10
$(H_2P_2O_7)^{2-} = (HP_2O_7)^{3-} + H^+$	3	25	6,70
$(HP_2O_7)^{3-} = (P_2O_7)^{4-} + H^+$	4	25	9,32
$K^+ + H_2O = KOH + H^+$		25	15,7
$Sr^{2+} + H_2O = Sr(OH)_2 + 2H^+$		25	13,2

Fonte: Adaptado de [39,67,163]

Uma constante de dissociação menor indica um ácido ou base mais forte. O ácido bórico, com um pKa de 9,27, é muito mais fraco como ácido em comparação com o ácido fosfórico, que tem um pKa1 de 2,16. Essa diferença explica porque os vidros ricos em fosfatos produzem soluções mais ácidas ao serem dissolvidos em água do que os vidros ricos em boratos [75,87,144].

2.2.6 Fosfatos de cálcio

O marco inicial da utilização de fosfatos de cálcio como biomateriais remonta a 1920, com os trabalhos de Albee [164]. Em seus experimentos, Albee injetou uma suspensão de “triplo fosfato de cálcio” em defeitos ósseos em animais, observando uma aceleração significativa na consolidação óssea em comparação ao grupo controle. Apesar da imprecisão na descrição do material utilizado, o estudo de Albee estabeleceu um

paradigma fundamental na ortopedia, demonstrando que compostos de cálcio e fosfato possuem a capacidade de estimular a regeneração óssea [14,164]. Além disso, vidros bioativos apresentam a propriedade de, quando em contato com fluidos biológicos, formarem em sua superfície camadas de fosfato de cálcio [66,165,166].

A camada de fosfato de cálcio formada na superfície de um vidro bioativo contendo cálcio, imerso em SBF, resulta de uma série de reações sequenciais de dissolução e precipitação [87,162]. Íons cálcio liberados do vidro dissolvido reagem com ânions fosfato na solução, excedendo o limite de solubilidade local e precipitando fases de fosfato de cálcio na superfície vítrea [167–169]. Inicialmente, esses precipitados são frequentemente amorfos, apresentando diferentes razões Ca/P em função das condições experimentais, classificados como fases fosfatos de cálcio amorfos (ACP). No entanto, com o tempo, esses precipitados eventualmente se cristalizam em hidroxiapatita [170].

Vidros sem cálcio também apresentam um mecanismo semelhante de formação de hidroxiapatita. Embora o CaO seja um componente importante em vidros e cerâmicas bioativas para estimular respostas biológicas tanto intracelulares quanto extracelulares, a literatura também relata a utilização de vidros sem esses constituintes em diversas aplicações biomédicas [6,171–174]. Desse modo, a solução de SBF fornece os íons Ca^{2+} necessários para a formação da camada de hidroxiapatita, demonstrando que a cinética de conversão desses vidros é fortemente influenciada pelo meio externo e não exclusivamente pela composição do vidro.

Baia *et al.* (2013) demonstraram a bioatividade do sistema vítreo borofosfato livre de cálcio $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$, além disso, os autores demonstraram que a incorporação de prata nesse sistema potencializa significativamente sua ação antibacteriana [173,175].

Em um estudo conduzido por Jeznach *et al.* (2017), a bioatividade de vidros fosfatos do sistema $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$, sem de cálcio, foi investigada. Os autores avaliaram o impacto da variação do teor de alumina (Al_2O_3) nas propriedades físicas, solubilidade, capacidade de induzir resposta biológica e compatibilidade com células desses materiais. Os resultados indicaram que a ausência de cálcio na composição original dos vidros não compromete sua bioatividade, uma vez que íons cálcio presentes na solução SBF são capazes de se difundir para a superfície do vidro e promover a formação da hidroxiapatita [6].

A natureza da fase de fosfato de cálcio precipitada sobre vidros bioativos é influenciada tanto pelo pH da solução quanto pela composição química do vidro, o que pode levar a diferentes respostas e comportamentos. Em soluções ácidas,

podem se formar difosfato de cálcio dihidratado (DCPD, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ou difosfato de cálcio anidro (DCPA, CaHPO_4) [123], enquanto em soluções básicas forma-se hidroxiapatita não estequiométrica e deficiente em cálcio (CDHA, $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$) [123,167,176]. A hidroxiapatita estequiométrica (HA) apresenta ânions PO_4^{3-} , podendo ser parcialmente substituídos por HPO_4^{2-} ou outros ânions (como CO_3^{2-}) na CDHA [177]. Outros estudos também reportaram a influência do pH da solução na precipitação de fases de fosfato de cálcio [15,178,179]. A Tabela 3 demonstra como a estabilidade das fases de fosfato de cálcio varia em diferentes valores de pH.

Tabela 3. Fases selecionadas de fosfato de cálcio para aplicações biomédicas.

Razão Molar Ca/P	Nome	Fórmula	Faixa de Estabilidade de pH a 25°C	Densidade (g/cm ³)
0,5	MCPM (fosfato de cálcio monobásico monohidratado)	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O	0,0–2,0	2,22
1,0	DCPA (fosfato de cálcio dicálcico anidro, Monetita)	CaHPO ₄	2,0–5,5	2,929
1,0	DCPD (fosfato de cálcio dibásico di-hidratado, Brushita)	CaHPO ₄ ·2H ₂ O	2,0–6,0	2,319
1,33	OCP (fosfato de cálcio octacálcico)	Ca ₈ (HPO ₄) ₂ (PO ₄) ₄ ·5H ₂ O	5,5–7,0	2,673
1,5	α-TCP (fosfato tricálcico α)	α-Ca ₃ (PO ₄) ₂	a	-
1,5	β-TCP (β fosfato tricálcico)	β-Ca ₃ (PO ₄) ₂	a	-
1,2–2,2	ACP (fosfato de cálcio amorfo)	Ca _x Hy(PO ₄) _z ·nH ₂ O (n = 3–4,5, 15–20% H ₂ O)	~5–12b	-
1,50–1,67	CDHA (hidroxiapatita deficiente em cálcio; HAp precipitada, pHA, pHAp)	Ca _{10-x} (HPO ₄) _x (PO ₄) _{6-x} (OH) _{2-x} (0 < x < 1)	6,5–9,5	-
2,0	HAp, ou OHAp (hidroxiapatita)	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	9,5–12,0	3,155
2,0	TTCP, ou TetCP (fosfato tetracálcico)	Ca ₄ (PO ₄) ₂ O	a	3,056

Fonte: Adaptado de [15,170,180].

a Esses compostos são insolúveis em água.

b Apresentam natureza metaestável, com composição variável dependente da solução eletrolítica.

c Frequentemente denominado “HA precipitado”

A bioatividade dos materiais é confirmada pela formação de hidroxiapatita ou alguma das fases de fosfato de cálcio. Para essa confirmação, são empregadas técnicas de caracterização como difração de raios X (DRX) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). A Figura 12 apresenta os resultados de DRX e FTIR para diferentes fases de fosfatos de cálcio [12,181].

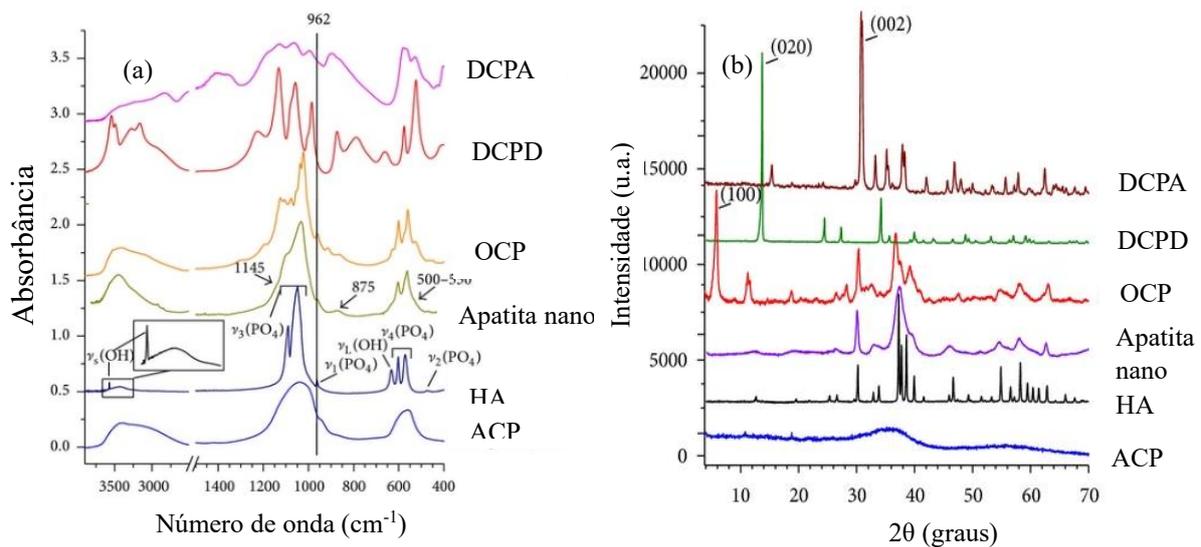


Figura 12. Espectros FTIR em (a) e difratogramas em (b) característicos para monetita (DCPA), brushita (DCPD), octafosfato de cálcio (OCP), apatita nanocristalina, HAp estequiométrica e fosfato de cálcio amorfo (ACP). **Fonte:** Adaptado de Drounet (2013) [214].

2.2.7 Propriedades de bioatividade em vidros contendo V_2O_5

O vanádio (V) é um metal de número atômico 23, pertencente ao primeiro período dos elementos de transição interna. Esse elemento pode existir em seis estados de oxidação, sendo os estados +3, +4 e +5 os mais comuns. Os estados +4 e +5 geralmente são mais estabilizados por meio da ligação V–O, e os cátions óxidos $[VO]^{2+}$, $[VO]^{3+}$ e $[VO_2]^+$ são comuns em sistemas biológicos [96,182]. Entre os compostos de vanádio, o pentóxido de vanádio (V_2O_5) é a forma mais estável do vanádio oxidado e possui a maior capacidade de armazenamento de elétrons por unidade. Isso pode ser um fator em seu comportamento catalítico, que contribui para sua bioatividade [38].

As propriedades biológicas do vanádio incluem a capacidade de estimular a síntese de insulina e imitar os efeitos de fatores de crescimento e biomarcadores para a diferenciação de células formadoras de osso, desse modo, o vanádio tem sido considerado como componente em vidros bioativos em vários estudos [4,32–38]. *Scaffolds* de vidro bioativo à base de borato contendo óxido de vanádio (V_2O_5) (13–93B3 com 0,15–3% em peso de V_2O_5) foram investigados para aplicações em engenharia de tecido ósseo [40]. Foi observado que o vanádio atuou como um modificador de rede no sistema de vidro 13–93B3, levando a uma degradação mais rápida em solução SBF sob condições estáticas, ao inibir a formação de unidades tetraédricas BO_4 . Além disso, *scaffolds* de 13–93B3 substituídos com 3% em peso de V_2O_5 formaram hidroxiapatita cristalina após 20

dias de imersão em SBF. De maneira semelhante, em outro estudo, Marzouk *et al.* (2018) relataram a bioatividade de vidro borato contendo V_2O_5 (57,5%B $_2$ O $_3$ -17%CaO-5,5%Na $_2$ O-11% K $_2$ O-4,5%MgO-4,5% P $_2$ O $_5$ em peso com 0,5-1% em peso de V_2O_5) após imersão em solução de fosfato por 14 dias [183].

Em um estudo realizado por Deliormanli *et al.* (2016) [36], *scaffolds* de vidro bioativo à base de boro, incorporados com diferentes concentrações de V_2O_5 , foram implantados subcutaneamente em camundongos. Os resultados demonstraram que o tecido conjuntivo fibroso invadiu os *scaffolds*, porém em menor quantidade nos grupos com concentração de 3% em peso de V_2O_5 . Além disso, a angiogênese, processo fundamental para a cicatrização tecidual, foi significativamente reduzida nos *scaffolds* com 3% em peso de V_2O_5 . Esses achados sugerem que, embora o vanádio promova a biocompatibilidade dos *scaffolds*, altas concentrações desse elemento podem comprometer a vascularização do tecido regenerado. Além das aplicações em tecidos moles, esses materiais bioativos demonstram potencial para serem utilizados em diversas áreas da medicina, como radiologia e bioimagem devido à luminescência na faixa de 450 a 800 nm [42,184].

El-Meliegy *et al.* (2016) investigaram as propriedades de controle de dissolução e liberação de fármacos do sistema de composição P $_2$ O $_5$ -CaO-Na $_2$ O com adições de 5-10% em mol de V_2O_5 . A adição de óxidos de V_2O_5 aumentou a resistência de ligação da rede vítrea devido ao aumento da força de campo iônico em comparação com Na $_2$ O, o que resultou na diminuição da perda de massa e estabilidade do pH. Um aumento progressivo nas concentrações de cátions V^{5+} liberados resultou em um aumento substancial na força iônica do meio de incubação. Adicionalmente, a incorporação de V_2O_5 nos vidros de fosfato diminuiu as taxas de dissolução como resultado do aumento espontâneo nas interações eletrostáticas na camada hidratada, e evidenciando a bioatividade [185].

Singh *et al.* (2024) estudaram a bioatividade de vidros bioativos borossilicatos com composição em peso de (74-x)SiO $_2$ -16Na $_2$ O-10B $_2$ O $_3$ -x V_2O_5 (x = 0, 0,1, 0,3, 0,5, 1, 2,5, 4%). Os resultados demonstraram uma correlação direta entre o aumento da concentração de V_2O_5 e a bioatividade *in vitro* dos vidros. Foram avaliadas propriedades físicas, mecânicas e elétricas, sendo estas últimas influenciadas positivamente pela imersão em SBF. Os materiais apresentaram biocompatibilidade sanguínea e estimularam a proliferação celular em linhagens MG-63. Embora a bioatividade tenha aumentado com o teor de V_2O_5 até 0,5%, concentrações superiores levaram à redução desse efeito [38].

CAPÍTULO 3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Síntese das amostras

Para a síntese da matriz vítrea e amostras dopadas, conforme o sistema vítreo: $50\text{B}_2\text{O}_3-(20-x)\text{P}_2\text{O}_5-20\text{SrO}-10\text{K}_2\text{O}-x\text{V}_2\text{O}_5$ ($x = 0; 0,25; 0,5; 1; 1,5$ e 2 mol%), foi utilizado o método de fusão e resfriamento. Foram utilizados os seguintes reagentes da marca Sigma-Aldrich, com grau de pureza (99-99,9%): trióxido de boro (B_2O_3), pentóxido de fósforo (P_2O_5), carbonato de potássio (K_2CO_3), carbonato de estrôncio (SrCO_3) e pentóxido de vanádio (V_2O_5). A Tabela 4 apresenta a composição das amostras em mol% e peso%.

Tabela 4. Teor percentual dos componentes nas amostras em mol e peso.

Composições	Composição (mol% e wt %)									
	B_2O_3		P_2O_5		SrO^*		K_2O^*		V_2O_5	
	mol%	wt%	mol%	wt%	mol%	wt%	mol%	wt%	mol%	wt%
BPSrK-V0	50	37,29	20,0	30,41	20	22,20	10	10,09	0	0
BPSrK-V0,25	50	37,25	19,75	30,00	20	22,18	10	10,08	0,25	0,49
BPSrK-V0,5	50	37,21	19,50	29,59	20	22,16	10	10,07	0,50	0,97
BPSrK-V1	50	37,13	19,0	28,77	20	22,11	10	10,05	1,00	1,94
BPSrK-V1,5	50	37,05	18,50	27,95	20	22,06	10	10,03	1,50	2,90
BPSrK-V2	50	36,98	18,00	27,14	20	22,01	10	10,01	2,00	3,86

Fonte: Autor, 2025.

* Obtidos a partir da calcinação dos seus respectivos carbonatos (SrCO_3 e K_2CO_3).

O reagente óxido de potássio (K_2O) foi obtido pela redução do carbonato de potássio (K_2CO_3), por meio de calcinação, em que ocorre a liberação do CO_2 e conversão do K_2CO_3 em K_2O . Este procedimento foi realizado em forno (Modelo LF0061401 da marca JUNG) em 900°C durante rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ para a fusão dos reagentes. O SrO foi obtido pela decomposição térmica do carbonato de estrôncio (SrCO_3). O SrCO_3 foi pesado em balança analítica Shimadzu (Modelo ATX224, precisão de $\pm 0,0001\text{g}$), transferido para um cadinho de platina e levado ao forno elétrico (marca JUNG), aquecido de 28°C a 900°C em 60 min e depois a 1200°C em 60 min para obter SrO. Com a mesma balança foi mensurado as massas equivalentes dos demais reagentes.

As amostras foram obtidas por meio do método convencional de fusão/resfriamento utilizando fornos elétricos em atmosfera a ar para fusão, choque

térmico e tratamento térmico (Modelo LF0061401 da marca JUNG). Após a pesagem, os reagentes foram homogeneizados em um almofariz de ágata e transferidos para um cadinho de platina, sendo então levados ao forno para fusão. O material foi fundido a 1250°C, vertido em um molde de aço inoxidável previamente aquecido a 500°C (próximo da temperatura de transição vítrea, T_g). Após o choque térmico, foi realizado o desmolde e a amostra foi tratada termicamente nessa mesma temperatura por 240 minutos. Após o tratamento térmico, o forno foi desligado e a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente, sendo então armazenada em um dessecador.

O procedimento de síntese das amostras foi conduzido nas instalações do Laboratório de Preparação de Materiais Vítreos (LPMV), da Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais (UPCM) do Centro de Ciências de Imperatriz (UFMA).

3.2 Técnicas de caracterização

As amostras sintetizadas foram submetidas a uma caracterização completa, incluindo análises de difração de raios X (DRX), Densidade Volumétrica, Volume Molar, Espectrofotometria de Absorção óptica no Ultravioleta-Visível (UV-VIS), Espectroscopia Raman e Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

As amostras foram submetidas ao teste *in vitro* de viabilidade celular. A bioatividade dos materiais foi determinada por meio de um teste *in vitro* de formação de fases de fosfatos de cálcio em SBF. Durante o experimento, o pH da solução foi monitorado e, ao final do período de imersão, a perda de massa das amostras foi quantificada. Além dessas, as amostras após o período de imersão foram caracterizadas por DRX e FTIR.

3.2.1 Difractometria de Raios X (DRX)

A difração de raios X é uma técnica analítica que envolve a incidência de um feixe de raios X em uma amostra, resultando na difração dos raios pelo arranjo atômico na estrutura da amostra. A análise do padrão de difração permite identificar as fases cristalinas presentes ou, no caso dos vidros, a natureza amorfa devido à falta de arranjo periódico atômico a longo alcance na estrutura. Essa técnica baseia-se na interferência construtiva dos raios X monocromáticos com o material cristalino, conforme a Lei de Bragg, descrita na Equação 1 [49,186].

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (\text{Equação 1})$$

Na equação 1, θ indica o ângulo de incidência, λ o comprimento de onda da luz, d o espaçamento entre planos cristalográficos.

Desse modo, para confirmar as características amorfas de todas as amostras antes da imersão em SBF e avaliar a formação de fases cristalinas após o período de imersão, foi utilizada a técnica de DRX. Para as análises de difração de raios X, utilizou-se um difratômetro *Empyrean (PANalytical)* equipado com uma fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e um monocromador de grafite pirolítico. As amostras foram analisadas em geometria Bragg-Bretano, utilizando uma câmara de temperatura Anton-Paar TTK 450. Os difratogramas foram coletados no intervalo angular de 10° a 60° (2θ), com um passo de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 2 segundos por passo. As medidas foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X (LDRX) da Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais (UPCM) do Centro de Ciências de Imperatriz (UFMA).

3.2.2 Densidade Volumétrica (ρ) e Volume Molar (Vm)

A análise da densidade volumétrica (ρ) e do volume molar (Vm) é fundamental para identificar possíveis modificações estruturais nos vidros. Variando a concentração e a composição dos constituintes, é possível compreender como o arranjo e o empacotamento dos átomos são afetados, o que facilita a interpretação das mudanças nas propriedades físicas e químicas do material [37].

A densidade de todos os vidros foi medida em temperatura ambiente, pelo método de Arquimedes, empregando água como líquido de imersão [187], de acordo com a Equação 2. Em que Wa é a massa da amostra de vidro em ar, Wb é a massa da amostra de vidro em líquido de imersão e, ρ (g/cm^3) é a densidade volumétrica [188]. O valor a ser considerado para densidade da água (ρ_L) é de $0,99707 \text{ g/cm}^3$ a 25°C

$$\rho = \left(\frac{Wa}{Wa - Wb} \right) * \rho_L \quad (\text{Equação 2})$$

O volume molar das amostras foi calculado a partir da massa molecular e das densidades (Equação 3), em que Vm é o volume molar (cm^3/mol), M é a massa molecular (g/mol) e ρ densidade das amostras [188].

$$Vm = \frac{M}{\rho} \quad (\text{Equação 3})$$

As medições de densidade das amostras foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica (LEOF) da UPCM (UFMA-Imperatriz, Unidade Avançada Bom Jesus). As medições de densidade das amostras foram realizadas com o auxílio de uma balança analítica Shimadzu (Modelo ATX224, precisão de \pm

0,0001g).

3.2.3 Espectrofotometria de Absorção óptica no Ultravioleta–Visível (UV–VIS)

A espectroscopia UV-Vis é uma técnica analítica que mede a quantidade de radiação eletromagnética absorvida por uma amostra. Essa absorção ocorre quando a energia da radiação incidente é suficiente para promover elétrons de um estado fundamental para um estado excitado em moléculas ou átomos presentes na amostra. A intensidade da luz absorvida é característica de cada substância e pode ser utilizada para sua identificação e quantificação [189].

A Lei de *Lambert-Beer* é fundamental para a espectrofotometria, pois relaciona a absorção de luz por um material com sua concentração e caminho óptico. A Equação 4 fornece a expressão matemática para calcular essa absorção.

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (\text{Equação 4})$$

em que A é a absorbância, I representa a intensidade da luz transmitida e I_0 a incidente. O coeficiente de absorção (α) foi calculado pela Equação 5, utilizando os dados de absorbância obtidos, sendo A a absorbância e l a espessura da amostra [189].

$$\alpha = \frac{2,303 \times A}{l} \quad (\text{Equação 5})$$

Para caracterizar os estados de oxidação do vanádio, foram realizadas medidas de UV-Vis e a deconvolução dos espectros, permitindo estimar a presença dos estados de oxidação V^{4+} e V^{3+} nas amostras. Essa estimativa foi obtida por meio da análise das áreas dos picos correspondentes nos espectros de absorção.

Os espectros de absorção foram utilizados para calcular os valores de *band gap* (E_g) das amostras. O valor do *band gap* óptica é um parâmetro fundamental para a caracterização da estrutura de bandas e das propriedades ópticas. Davis e Mott [190] estudaram a variação da banda óptica ao analisar as bordas fundamentais dos espectros de absorção na região UV de materiais e propuseram uma relação para materiais amorfs, conforme mostrado na equação (6).

$$\alpha h\nu \propto (h\nu - E_g)^n \quad (\text{Equação 6})$$

Nesta equação, $h\nu$ é a energia do fóton e n é um índice associado ao tipo de transição: 2 e 3 para transições permitidas e proibidas indiretas, ou 1/2 e 3/2 para transições permitidas e proibidas diretas, respectivamente.

Para os vidros da série BPSrK-V, os melhores ajustes foram obtidos com $n=1/2$, indicando transições diretas permitidas, no qual pode ser observado para a amostra

BPSrK-V2 na Figura 13. O valor de E_g foi determinado pela extrapolação da parte linear das curvas geradas através da fórmula de Tauc, cuja interseção com o eixo x fornece o valor do *band gap*. As curvas são apresentadas como $(\alpha h\nu)^{1/2}$ em função da energia do fóton ($h\nu$).

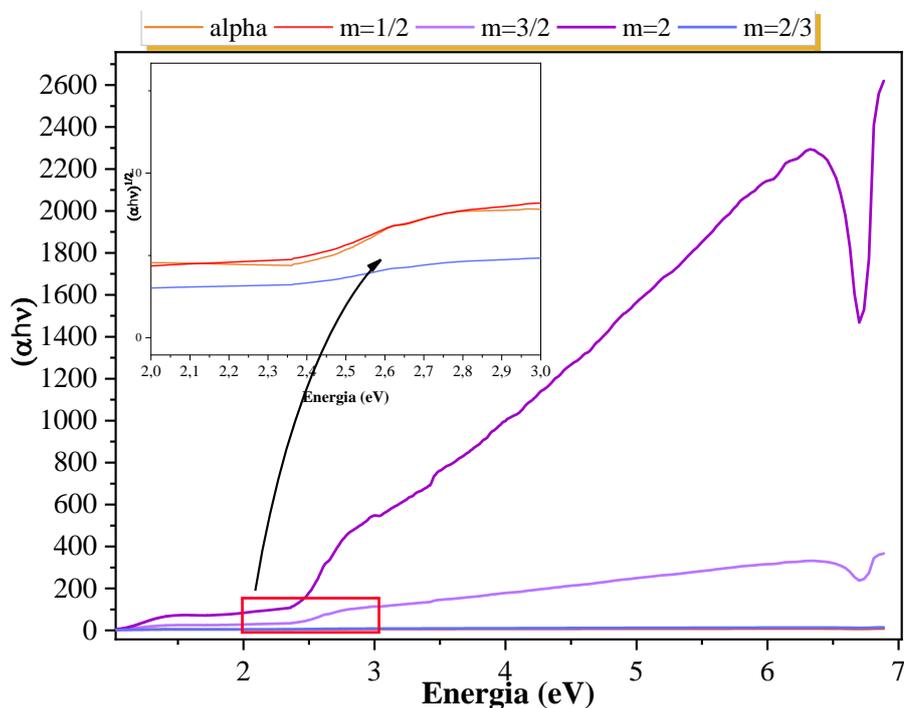


Figura 13. Curvas geradas para o cálculo do band gap, considerando todas as possíveis transições ópticas para a amostra BPSrK-V2. **Fonte:** De autoria própria (2025).

As medidas foram conduzidas no Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica II (LEOF II) da Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais (UPCM) do Centro de Ciências de Imperatriz (UFMA), utilizando um espectrofotômetro Shimadzu UV-3600 na faixa de 200 a 1000 nm [120,191].

3.2.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A obtenção do termograma de DSC é uma ferramenta importante para investigar as propriedades térmicas e determinar as temperaturas características de compostos vítreos. A temperatura inicial do primeiro pico endotérmico registrado na curva DSC é associada à temperatura de transição vítrea (T_g) [192]. Para as medições, foi utilizado um analisador térmico com detecção por fluxo de calor (modelo DSC-60, da marca SHIMADZU), contendo aproximadamente 5 mg de amostra em cadinhos de platina. A análise foi conduzida em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 60 mL/min, em uma faixa de temperatura de 20 a 600°C, e com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

A temperatura de transição vítrea (T_g) foi determinada por meio da extrapolação das retas tangentes ao início do primeiro evento endotérmico identificado no termograma, conforme ilustrado para a amostra BPSrK-V0,5 na Figura 14.

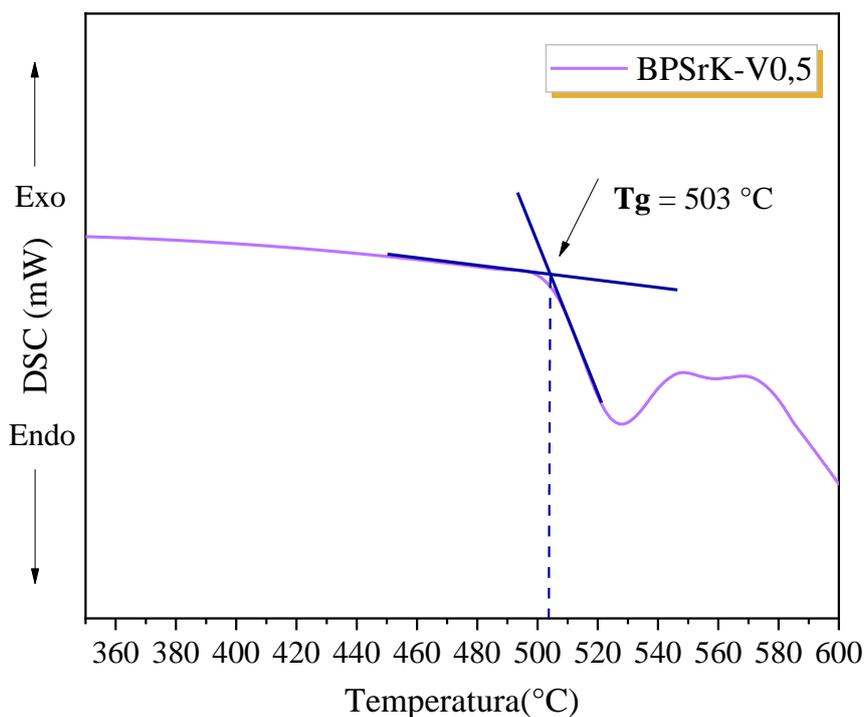


Figura 14. Termograma com demonstração da determinação da T_g da amostra BPSrK-V0,5 **Fonte:** De autoria própria (2025).

As análises de DSC das amostras foram realizadas no Laboratório de Análises Térmicas (LAT), da Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais (UPCM) do Centro de Ciências de Imperatriz.

3.2.5 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica analítica que se baseia na interação inelástica da luz com a matéria. Quando um feixe de luz monocromático incide sobre uma amostra, a maior parte da radiação é espalhada elasticamente (espalhamento *Rayleigh*), mantendo a mesma energia. No entanto, uma pequena fração da radiação sofre um deslocamento de frequência, conhecido como espalhamento Raman, que é característico das vibrações moleculares da amostra. Essa técnica, desenvolvida por Raman e Krishnan, é não destrutiva e permite a obtenção de informações valiosas sobre a estrutura molecular e composição química de diversos materiais, como modos vibracionais específicos em vidros [193,194].

Os espectros Raman à temperatura ambiente foram registrados na região de 200-1300 cm^{-1} usando um espectrômetro de grade tripla Trivista (*Princeton Instruments, 557*) com um dispositivo de carga acoplada (*Charge-Coupled Device CCD*) resfriado termoeletricamente por efeito Peltier. Um laser de estado sólido operando em 532 nm e potência de 166 mW foi utilizado como fonte de excitação. As medidas foram realizadas implementando 3 acumulações de 30 segundos de duração (3x30s, grade de 1500) para toda a faixa espectral analisada. As medidas foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Raman (LER), da Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais (UPCM) do Centro de Ciências de Imperatriz (UFMA).

3.2.6 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica analítica amplamente utilizada para a caracterização de materiais. Ela se baseia na interação da radiação infravermelha com a matéria, em que as moléculas absorvem energia em frequências específicas, correspondentes às suas vibrações moleculares. O espectro obtido é único para cada composto, permitindo a identificação de grupos funcionais e a análise quantitativa de diversas substâncias, como polímeros, tintas, alimentos e gases [193,195,196].

Neste trabalho, foi uma análise realizada para entender o comportamento da rede borofosfato, bem como, como se deu a incorporação de pentóxido de vanádio na matriz. Além disso, foi realizada também, após a imersão em SBF, para identificar os modos vibracionais característicos do material precipitado na superfície do material vítreo. Para a análise, foi utilizado o espectrômetro (Modelo Vertex 70V, da marca *BRUKER*). As medidas foram coletadas em temperatura ambiente, utilizando três fontes de excitação e detector InGaAs; e DLaTGS, com uma média de 32 varreduras e resolução espectral de 4cm^{-1} , pela técnica de pastilhas de brometo de potássio (KBr). As medidas de espectroscopia FTIR foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica II (LEOF II) da Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais (UPCM) do Centro de Ciências de Imperatriz (UFMA).

3.2.7 Radiopacidade

Para avaliar a aplicabilidade clínica dos vidros sintetizados, foi medida a radiopacidade de cada amostra por meio de radiografia. Materiais radiopacos são vantajosos no uso como implantes médicos, especialmente em ortopedia e

odontologia, pois essa característica permite uma avaliação clínica não invasiva, facilitando a distinção entre o material implantado e estruturas anatômicas adjacentes, como ossos e dentes [197,198].

A radiografia das amostras foi realizada na clínica de imagens Imagem Oral, sob a supervisão da odontologista Tatiana Mesquita. As amostras, previamente cortadas em fatias de 1 mm de espessura foram posicionadas em uma placa de fósforo intraoral tamanho 2+, acompanhadas de um penetrômetro de alumínio. A utilização do penetrômetro de alumínio, constituído por 5 degraus com espessura de 1,0 mm entre cada um deles, altura de 5,0 mm e largura de 3,5 cm, como material de referência para a medição da densidade óssea relativa, torna viável a conversão dos valores dos pixels em milímetros de equivalência de alumínio (mmEq/Al). (Figura 15). Utilizou-se o aparelho de Raio-X CS 2200 da marca Carestream, ajustado para emitir radiação com 60 KVp e 7 mA. A distância foco-objeto, que separava o equipamento das amostras, foi de 5 cm, e o tempo de exposição foi de 0,198 segundos. Após a radiografia das amostras as placas foram inseridas no cassete da estação de tratamento de marca *Dürr Dental* e modelo *VistaScan Perio Plus* para a digitalização das imagens.

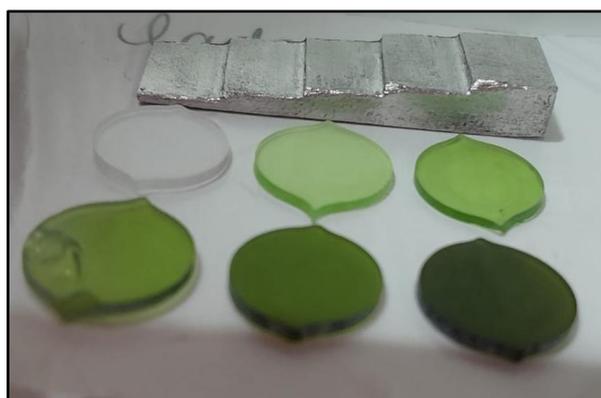


Figura 15. Penetrômetro de alumínio ao lado das amostras vítreas BPSrK-V0, BPSrK-V0,25, BPSrK-V0,5, BPSrK-V1, BPSrK-V1,5 e BPSrK-V2. **Fonte:** De autoria própria (2025).

As radiografias digitais foram analisadas em triplicata utilizando a ferramenta de histograma do software *Adobe Photoshop Lightroom*. Inicialmente, as imagens foram ajustadas automaticamente para brilho e contraste. Em seguida, áreas de 100×100 pixels foram selecionadas para realizar as medições. A densidade real foi determinada com base nos valores de pixels, considerando o desvio padrão, a média e a mediana obtidos por meio da ferramenta de histograma para cada degrau do penetrômetro de alumínio. O mesmo procedimento foi aplicado às amostras vítreas analisadas.

Essa análise avalia os níveis de cinza em uma escala de 0 a 256, onde 0 representa o preto e 256 o branco, com tons intermediários entre esses extremos. Quanto maior o valor obtido, maior a radiopacidade do material analisado [198].

3.2.8 Teste de citotoxicidade

Uma das etapas para análise de um biomaterial para sua aplicação na área biomédica é a avaliação da citotoxicidade, que mede a viabilidade celular do material no implante [34,199].

Os testes de viabilidade celular foram realizados com células da linhagem de macrófagos murinos, RAW-264.7. Para isso, foram utilizados 10 mg de vidro bioativo em pó. As amostras foram esterilizadas com luz UV por 15 minutos e, posteriormente, imersas em 1 mL de meio RPMI-1640 (1 mg) por 24 horas a 37°C. As amostras foram centrifugadas e, após a centrifugação, o meio foi coletado e utilizado como solução estoque. A partir dessa solução estoque, foram feitas diluições com concentrações de 1000 µg/mL, 750 µg/mL e 500 µg/mL.

As células (1×10^5 células/poço) foram incubadas em placas de 96 poços com meio RPMI suplementado com 10% de Soro Fetal Bovino (SFB), 1% de ácido pirúvico, 0,1% de anfotericina e 0,1% de penicilina/estreptomicina (P/S) por 2 horas a 37°C, em incubadora com 5% de CO₂ e umidade de 95%. Após esse período, as células não aderentes foram removidas, enquanto as células aderentes foram tratadas com o produto da dissolução iônica (100 µL), derivado da incubação do meio RPMI com o vidro bioativo. As células cultivadas em meios sem o produto iônico de dissolução do vidro bioativo foram utilizadas como grupo de controle.

A citotoxicidade foi avaliada utilizando o ensaio de 3-(4,5-dimetil-2-tiazolil)-2,5-difenil-2H-tetrazólio (MTT) (Mosmann 1983) [199]. No final da incubação, o sobrenadante foi removido e substituído por meio de cultura fresco (90 µL), seguido da adição de 10 µL de MTT (0,5 mg/mL). A viabilidade celular foi quantificada pela capacidade das células vivas de reduzir o corante amarelo a um produto de coloração púrpura denominado formazan. Três horas mais tarde, o sobrenadante foi removido e o produto MTT formazan foi dissolvido em 100 µL de DMSO. A absorbância foi medida utilizando um leitor de microplaca BioTek ELx808 a 540 nm. A análise estatística dos dados de absorbância foi realizada utilizando o teste paramétrico ANOVA. Os resultados são apresentados na forma de média ± erro padrão da média, representando a média e a dispersão dos dados obtidos em três experimentos independentes.

O ensaio de viabilidade celular foi realizado no Laboratório de Fisiopatologia e Investigação Terapêutica (LaFIT) vinculado ao Programa de Pós-graduação em Saúde e Tecnologia (PPGST), do Centro de Ciências de Imperatriz (UFMA).

3.2.9 Teste *in vitro* em SBF (*Simulated Body Fluid*) e Medidas de pH

O fluido corporal simulado (SBF), que apresenta composição iônica semelhante ao plasma sanguíneo, é um meio padrão para avaliar a bioatividade de biomateriais. A formação de uma camada de fosfato de cálcio na superfície de um material, após imersão em SBF, é um forte indicativo de sua capacidade de interagir com o tecido ósseo. Neste trabalho, utilizamos o método proposto por Kukubo e Takadama para avaliar a formação de fases de fosfato de cálcio em vidros bioativos. As amostras foram imersas em SBF e incubadas em banho-maria em 36,5 °C, simulando a temperatura corporal, a fim de mimetizar as condições fisiológicas [139].

As amostras foram preparadas para a imersão em SBF da seguinte forma: foram cortadas em lâminas com espessura aproximada de 1,25 mm e, em seguida, submetidas a um processo de ranhuramento em ambas as faces, utilizando uma politriz (*Pantec Polipan-U*) e lixa nº 600. Esse procedimento teve como objetivo aumentar significativamente a área superficial das amostras, otimizando a interação com a solução SBF. Antes da imersão, as massas das amostras foram cuidadosamente determinadas para permitir o cálculo da perda de massa após o período máximo de imersão.

Seguindo, as amostras foram fixadas suportes de polietileno e colocadas em solução de SBF em tubos também de polietileno com 25 mL de SBF. Os tubos foram colocados em banho-maria (Modelo Te-054 MAG, da marca TECNAL) em temperatura de 36,5°C, permanecendo em imersão durante o período de 3, 7, 14, 21 e 28 dias. O volume de solução SBF (V_s) necessário para cada amostra é determinado pela equação 7, que estabelece uma relação direta com a área superficial da amostra (S_a) [4,139].

$$V_s = \frac{S_a}{10} \quad (\text{Equação 7})$$

Durante o período de imersão, o pH das soluções SBF para cada período foi criteriosamente verificado (3, 7, 14, 21 e 28 dias). O instrumento utilizado na verificação foi um pHmetro microprocessado de bancada (Modelo PG1800, da marca *GEHAKA*) com precisão de 0,01 unidades, aferido em soluções tampões durante as medições (de pH 4, 7 e 10). Os testes de bioatividade, foram realizados na Central Analítica, da Unidade de

Preparação e Caracterização de Materiais (UPCM) do Centro de Ciências de Imperatriz (UFMA).

3.2.10 Observação visual das amostras com microscópio óptico

Após a secagem das amostras, foram realizadas análises superficiais para observar a formação de camadas brancas sobre o vidro. Os materiais após a imersão foram então observados utilizando um microscópio óptico *Leica S9i* em diferentes ampliações (6,1× e 50×). As imagens foram capturadas usando uma câmera integrada ao microscópio de luz transmitida *Leica DFC290* e o *software Leica Application Suite* (versão 4.13.0).

As fotografias foram registradas no Laboratório de Espectroscopia Raman (LER), localizado na Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais (UPCM) do Centro de Ciências de Imperatriz (UFMA).

3.2.11 Perda de massa

A perda de massa em vidros bioativos imersos em SBF ocorre em duas etapas distintas. Inicialmente, a taxa de perda de massa é proporcional à raiz quadrada do tempo, indicando um processo de difusão controlado pela penetração de água no interior do vidro. Posteriormente, a perda de massa se torna linear em relação ao tempo, caracterizando a etapa de dissolução uniforme. O tempo de transição entre essas duas fases é determinado pela durabilidade do material [18,170].

Para avaliar a degradação das amostras, foi medida a perda de massa após imersão em SBF por períodos de até 28 dias. Ao final de cada período de imersão (3, 7, 14, 21 e 28 dias), todas as amostras antes imersas, foram removidas dos tubos de Falcon, lavadas com água destilada e secas à temperatura ambiente. Em seguida, as massas restantes de cada amostra foram medidas. A perda de massa foi calculada pela diferença entre a massa inicial (W_0) e a massa final (W_t) de cada amostra após o respectivo período de imersão, conforme a equação 8 [200].

$$\text{Perda de massa} = \frac{W_0 - W_t}{W_0} \times 100\% \quad (\text{Equação 8})$$

As medidas de massa das amostras (antes e após imersão em SBF) foram realizadas em balança analítica Shimadzu (Modelo ATX224, precisão de $\pm 0,0001$ g). O procedimento foi realizado na Central Analítica, localizada na Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais (UPCM) do Centro de Ciências de Imperatriz (UFMA).

3.2.12 Teste de ação antibacteriana

Para a avaliação da atividade antibacteriana, foram consideradas as amostras BPSrK-V0, BPSrK-V0,25, BPSrK-V0,5 e BPSrK-V1, cuja escolha por esses vidros será explicada posteriormente na seção de resultados e discussão. O teste de difusão em ágar foi realizado utilizando as cepas bacterianas *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538) e *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853). O inóculo foi preparado seguindo a escala de turvação correspondente ao crescimento bacteriano em caldo Mueller Hinton de 1×10^8 UFC/mL, compatível com a turbidez de 0,5 na escala padrão de McFarland e obtenção da absorbância entre 0,08 – 0,10, a 630 nm, em espectrofotômetro de microplaca (Loccus, LMR-96).

Em seguida a superfície do ágar Mueller Hinton, presente em placas de Petri, foi inoculada com a suspensão bacteriana utilizando uma alça de inoculação estéril, garantindo uma distribuição uniforme. Posteriormente, as amostras foram posicionadas sobre o ágar, em duplicata, com auxílio de espátulas, deixadas por um tempo para impregnação e então incubadas invertidas em estufa, a 35 °C por 24 horas. Após este período, os diâmetros de halos de inibição foram medidos com o uso de um paquímetro e então analisados [201]. Para cada condição experimental, as medidas foram realizadas em duplicata e as médias calculadas. A fim de verificar a existência de diferenças estatísticas entre as médias dos grupos, foi empregada a análise de variância de um fator (ANOVA *one-way*), adotando-se um nível de significância de 5%. Para comparações múltiplas, visando identificar quais grupos diferiam significativamente entre si, foi utilizado o teste de Tukey. Os resultados são expressos como média \pm erro padrão da média, fornecendo uma estimativa da precisão das médias

A avaliação antibacteriana foi realizada no Laboratório de Microbiologia vinculado ao Laboratório de Química de Produtos Naturais (LQPN) do Programa de Pós-graduação em Saúde e Tecnologia (PPGST), localizado no Centro de Ciências de Imperatriz (UFMA).

3.2.13 Dinâmica Molecular: Detalhes da Simulação

As simulações de dinâmica molecular (MD, do inglês *molecular dynamic*) são uma ferramenta eficiente para o estudo de vidros e materiais amorfos. Complementando a ampla aplicação de técnicas de caracterização experimental, os métodos de simulação têm se destacado na investigação de sistemas vítreos de borofosfato, detalhando informações sobre a estrutura de curto e médio alcance [69,202], superando

muitas das limitações das análises experimentais [69,203–205]. Neste contexto, a aplicação de simulações atomísticas, com ênfase na MD, contribui significativamente para a compreensão do papel de dopantes, como o vanádio, na matriz vítrea, além disso, para a elucidação de propriedades experimentais a partir de uma perspectiva computacional [206]. Além disso, permite investigar a estrutura no estado líquido e a mobilidade atômica em condições de temperatura e pressão que seriam inviáveis de reproduzir experimentalmente [47,205,207].

Os cálculos de MD foram realizados utilizando o *software Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS)* [208], instalado nas máquinas da *Digital Research Alliance of Canada*. O acesso foi viabilizado por meio de uma colaboração com o grupo do pesquisador Stanislav R. Stoyanov, associado ao *CanmetENERGY* e à *University of Alberta*, em colaboração com o LabGMMol. Aproximadamente 3200 átomos foram distribuídos aleatoriamente em uma caixa cúbica (35Å x 35Å x 35Å) de simulação, garantindo a ausência de sobreposições não realistas. Foi utilizado o potencial par a par de carga parcial modificado de Teter, expandido por Du [69], que já demonstrou sua eficácia em sistemas multicomponentes, sendo amplamente aplicado para representar interações complexas [209–212]. As interações eletrostáticas de longo alcance foram calculadas por meio do método de soma de Ewald, com uma precisão de 10^{-6} . Os valores de *cutoff* foram definidos como 8 Å para interações de curto alcance e 10 Å para interações de longo alcance.

A forma do potencial adotada combina um termo de curto alcance do tipo Buckingham com um termo de longo alcance do tipo Coulomb, sendo expressa pela seguinte equação [69]:

$$V_{rij} = \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (\text{Equação 9})$$

Em que V_{rij} representa a energia de interação entre os átomos i e j , e r_{ij} é a distância entre eles. Os termos z_i e z_j correspondem às cargas parciais nos átomos i e j , respectivamente, e é a carga elementar, e ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo. As constantes A_{ij} , ρ_{ij} , e C_{ij} são parâmetros específicos do potencial que descrevem a interação entre os átomos i e j . Esses parâmetros empíricos, frequentemente referidos como valores do termo de Buckingham, estão listados na Tabela 5. O parâmetro $A_{ij_{B-0}}$ depende da composição e

varia em função da fração de boro tetracoordenado N_4 ($N_4 = \frac{[4]B}{[3]B+[4]B}$). Os valores de N_4 podem ser obtidos tanto a partir de modelos teóricos quanto de dados experimentais [69].

Para lidar com o problema de altas temperaturas, no qual o termo do potencial de Buckingham pode produzir resultados não realistas quando dois átomos estão muito próximos, é aplicada uma correção de junção para a região de r_{ij} baixo, conforme mostrado na Equação 10.

$$V'(r_{ij}) = \frac{B_{ij}}{r_{ij}^n} + D_{ij} \cdot r_{ij}^2 \quad (\text{Equação 10})$$

Em que B_{ij} , D_{ij} and n_{ij} são calculados no ponto de junção, em que os valores da função original, bem como suas primeiras e segundas derivadas, são iguais aos da função de junção aplicada ao termo de potencial de Buckingham.

Tabela 5. Cargas atômicas, parâmetros do potencial de Buckingham e parâmetros de correção de curto alcance.

Pares	A_{ij} (eV)	ρ_{ij} (Å)	C_{ij} (eV Å ⁶)	B_{ij} (eV Å ^{n_{ij}})	D_{ij} (eV Å ²)	n_{ij}	r_0
O^{-1,2}-O^{-1,2}	2029,2204	0,343645	192,58	45,868	-0,333	3,402	1,903
B^{1,8}-O^{-1,2}	14431,345*	0,178352	28,500	10,336*	-1,849*	4,612*	1,016*
Sr^{1,2}-O^{-1,2}	14566,6370	0,245015	81,773	189,853	-23,951	2,731	1,112
K^{0,6}-O^{-1,2}	20526,9720	0,233708	51,489	311,662	-78,964	2,459	0,949
P^{3,0}-O^{-1,2}	26655,472	0,181968	86,856	28,566	-3,408	4,635	1,168
V^{3,0}-O^{-1,2}	23300	0,1799	8,649	225,295	-229,2793	2,314	0,684
V^{4,4}-O^{-1,2}	6199,7311	0,2152	25,516	39,879	-5,599	3,065	1,093

Fonte: Autor, 2025.

*Os valores de A_{ij} , B_{ij} , D_{ij} , n_{ij} e r_0 para o par B–O correspondem ao sistema BPSrK-V0

As valências consideradas para o vanádio na inserção desses átomos foram determinadas com base nos estados de oxidação observados nos dados de Espectrofotometria de Absorção Óptica no Ultravioleta–Visível (UV–VIS). Estimou-se para a simulação uma porcentagem de aproximadamente 10% de V⁴⁺, 88% de V⁵⁺ e 2% de V³⁺, em cada composição contendo vanádio. No entanto, devido à baixa porcentagem de V³⁺, sua influência foi considerada insignificante para as simulações e, portanto, não

foi incluída, seguindo a abordagem adotada em outros sistemas para V^{4+} e V^{5+} [33,207].

As estruturas iniciais passaram por minimização de energia a 0 K, a realizar a minimização de energia do sistema até que a energia total e a força nos átomos sejam menores que $1,0e^{-8}$, com um máximo de 10.000 iterações tanto para energia quanto para movimentos atômicos, seguida de relaxamento a 300 K utilizando o *ensemble* de temperatura e volume constantes (NVT). Em seguida, os sistemas foram submetidos a um processo de fusão a 4000 K, relaxamento nessa mesma temperatura e posterior resfriamento até 300 K, com uma taxa de resfriamento de 5 K/ps, também utilizando o *ensemble* NVT. Após o processo de fusão e têmpera, as estruturas foram relaxadas novamente a 300 K usando um *ensemble* isotérmico-isobárico (NPT), combinado com o processo NVT. Por fim, as estruturas foram relaxadas em um *ensemble* de volume e energia total constantes (NVE) para eliminar quaisquer estruturas ou tensões não realistas. Análises estruturais, como a função de distribuição radial de pares (PDF), número de coordenação (CN) e distribuição angular de ligação (BAD), foram realizadas nas configurações dos vidros simulados a 300 K. Foram realizadas três simulações paralelas para cada composição, partindo de configurações iniciais distintas, para garantir a confiabilidade estatística.

As distâncias de corte da primeira camada de coordenação para a análise do número de coordenação e para a análise da distribuição dos ângulos de ligação estão apresentadas na Tabela 6. Os valores de corte foram obtidos a partir do primeiro mínimo das funções de correlação parcial. Uma introdução detalhada aos métodos de análise estrutural, como funções de distribuição radial (PDF), distribuição de ângulos de ligação (BAD), número de coordenação (CN) e distribuição de Q_n , pode ser encontrada em um estudo de Deng e Du (2016) [213].

Tabela 6. Distâncias de corte (Å) da primeira/segunda camada de coordenação para cálculos de coordenação e análise da distribuição de ângulo de ligação nos vidros simulados.

Par	Corte (Å)	Par	Corte (Å)
B-O	1,95	O-O	3,05
P-O	2,25	B-K/Sr	4,65
K-O	3,75	B-V⁴⁺/V⁵⁺	4,45
Sr-O	3,35	P-K/Sr	4,75
V⁴⁺/V⁵⁺-O	2,55	P-V⁴⁺/V⁵⁺	3,85

Fonte: Autor, 2025.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO ANTES DA IMERSÃO EM SBF

Nesse capítulo, serão apresentados os resultados e discussão a respeito das caracterizações realizadas para as amostras sintetizadas, antes da imersão em solução SBF. Na Figura 16 é apresentada a fotografia das amostras deste estudo, em formato de fatias, antes da imersão em solução SBF.

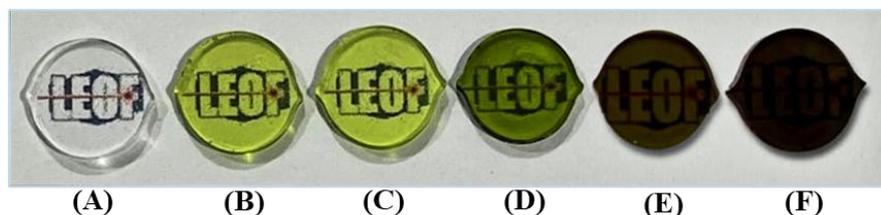


Figura 16. Fotografia das amostras (A) BPSrK-V0; (B) BPSrK-V0,25; (C) BPSrK-V0,5; (D) BPSrK-V1; (E) BPSrK-V1,5 e (F) BPSrK-V2, antes da imersão em SBF. **Fonte:** de autoria própria (2025).

As amostras sintetizadas apresentaram alteração da cor, com tonalidades cada vez mais intensas de verde escuro à medida que houve o aumento da concentração de V_2O_5 na composição. Não foi verificada a presença de bolhas e/ou cristalitos a olho nu.

4.1 Caracterização das amostras antes da imersão em SBF

4.1.1 Difratomia de Raios X (DRX)

Antes da imersão em SBF, foi realizada a análise de DRX a fim de confirmar a estrutura amorfa das amostras. Os padrões de DRX obtidos para as amostras podem ser observados na Figura 17.

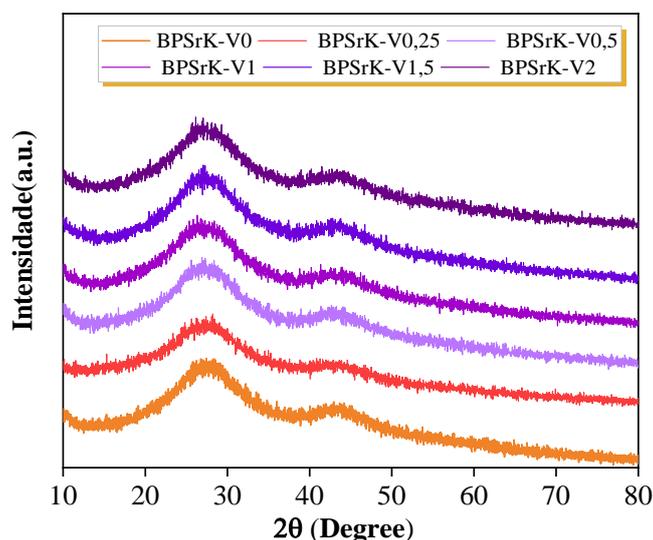


Figura 17. Difratogramas de DRX das amostras sintetizadas antes da imersão em SBF. **Fonte:** Elaboração própria (2025).

Na Figura 17, foram observados ausência de picos estreitos em todos os difratogramas de DRX obtidos e halos largos nas posições $2\theta = 26^\circ$ e $2\theta = 45^\circ$, semelhantes aos padrões DRX vistos para vidros borofosfatos [90,214]. Além disso, não ocorreram mudanças com adição de V_2O_5 , como deslocamento do halo ou o aparecimento de picos característicos de cristalização comprovando a natureza amorfa dessas amostras.

4.1.2 Densidade volumétrica (ρ) e Volume molar (V_m)

Na Figura 18 é possível observar os valores de densidade (a) e volume molar (b) das amostras em função da adição de V_2O_5 .

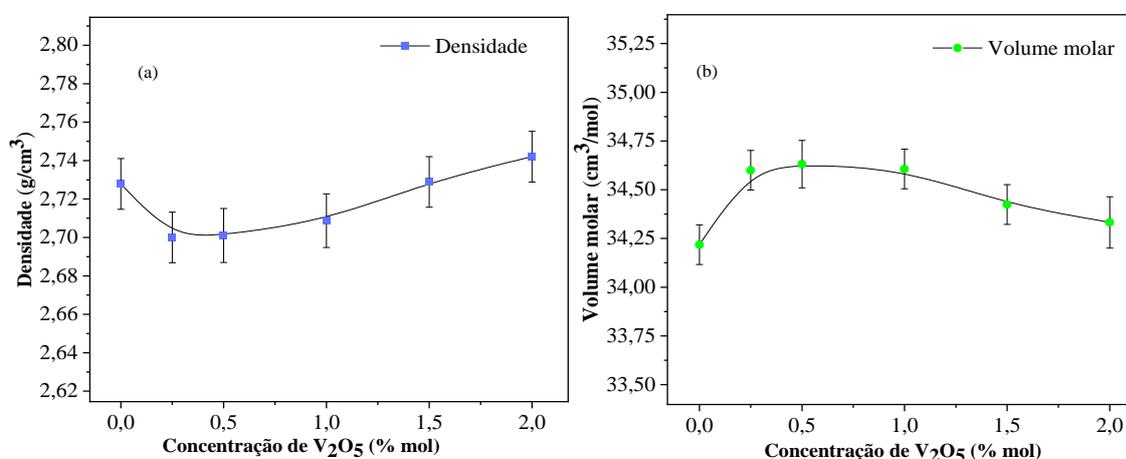


Figura 18. (a) Densidade volumétrica e (b) Volume molar das amostras vítreas, em função da concentração de V_2O_5 . As linhas são um guia para os olhos. **Fonte:** Elaboração própria (2025).

Conforme mostrado na Figura 18(a), a adição de pentóxido de vanádio causou uma diminuição de 0,74% na densidade para a amostra BPSrK-V0,25, 0,70% para a amostra BPSrK-V0,5 e 0,69% para a amostra BPSrK-V1, em comparação com a amostra BPSrK-V0. As demais concentrações (1,5 e 2 %mol) apresentam valores muito próximos ao da amostra BPSrK-V0. Embora tenha sido observado uma tendência inicial de diminuição dos valores médios de densidade, em função do aumento de V_2O_5 , os valores não apresentam variação significativa.

Observando a Figura 18(b), para amostra BPSrK-V0, o volume molar foi de 34,21 cm^3/mol , aumentando para 34,60 cm^3/mol na amostra BPSrK-V0,25, e permanecendo dentro da margem de erro experimental para as demais amostras dopadas (0,5, 1, 1,5, e 2 %mol). Desta forma, foi observado que o volume molar e a densidade apresentaram comportamento inverso, similar ao comportamento obtido para esses parâmetros no estudo feito por Chand *et al.* (2024) [215]. Em comparação com a amostra BPSrK-V0, a adição de V_2O_5 provocou um aumento de 1,17% no volume molar da amostra BPSrK-V0,25; de 1,23% para a amostra BPSrK-V0,5; e 1,14% para a amostra BPSrK-V1. Os valores de V_m apresentaram tendência de redução a partir da amostra BPSrK-V1,5, embora dentro do erro experimental.

A densidade volumétrica e o volume molar dependem das mudanças nas configurações geométricas da estrutura do vidro, na variação da coordenação das unidades formadoras e no tamanho dos espaços intersticiais na rede vítrea [105]. Manupriya *et al.* (2006) relataram que unidades estruturais contendo NBOs possuem maior volume em comparação com aquelas sem NBOs, e a formação dessas unidades se reflete em uma mudança na inclinação dos gráficos de densidade e volume molar [216]. Assim, as pequenas variações observadas no volume molar, podem estar relacionadas a alterações na proporção de grupos BO_3 e BO_4 [40,97,217]. Adicionalmente, o aumento da densidade entre as amostras dopadas, com a elevação da concentração de V_2O_5 , ocorre porque o peso molecular relativo do dopante é maior que o do P_2O_5 . Esse aumento na densidade, juntamente com a diminuição simultânea do volume molar desses vidros com a concentração de V_2O_5 , sugere que as mudanças estruturais resultam da alteração na coordenação dos íons vanádio na rede do vidro borofosfato. A variação no volume molar depende tanto da densidade quanto do peso molecular, além do papel do V_2O_5 , que pode atuar como modificador e intermediário [37,215].

4.1.3 Espectroscopia de absorção óptica

A presença de diferentes estados de valência de vanádio (V^{3+} , V^{4+} e V^{5+}) relaciona-se às características específicas da matriz vítrea hospedeira e à concentração de vanádio presente na composição do vidro. Esses aspectos contribuem para a complexidade da análise dos espectros de absorção em vidros contendo vanádio. Estudos mostram que em matrizes vítreas de borofosfato, os íons de vanádio encontram-se predominantemente em estados de oxidação mais baixos, tais como V^{3+} e V^{4+} . Esses íons possuem bandas de absorção que estão próximas umas das outras e podem se sobrepor. Durante o processo de síntese das amostras vítreas, alguns íons de vanádio no estado de oxidação V^{5+} podem ser reduzidos a V^{4+} e V^{3+} , devido a variáveis como tempo, concentração e temperatura [95,191,218]. A Figura 19 exibe os espectros de absorção óptica UV-Vis obtidos para as amostras BPSrK-V0, BPSrK-V0,25, BPSrK-V0,5, BPSrK-V1, BPSrK-V1,5 e BPSrK-V2, considerando uma espessura de 1,3 mm para cada amostra.

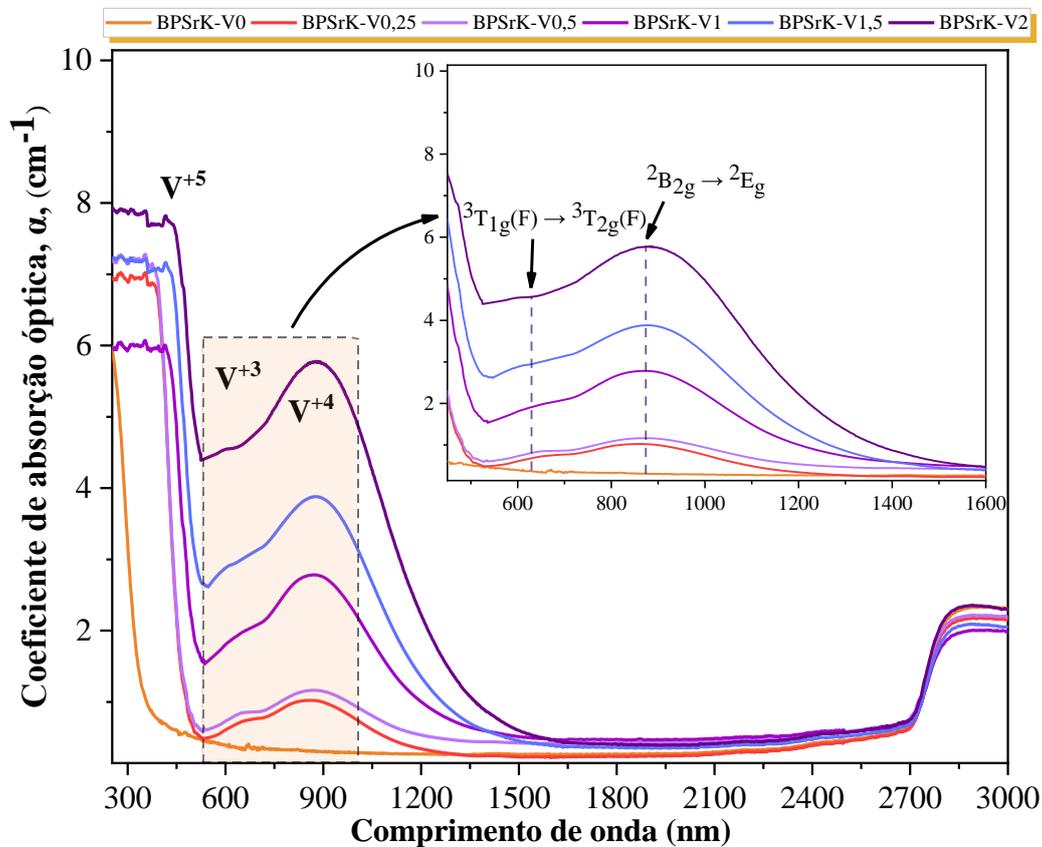


Figura 19. Espectros de absorção óptica na região UV-Vis para os vidros BPSrK-V0, BPSrK-V0,25, BPSrK-V0,5, BPSrK-V1, BPSrK-V1,5 e BPSrK-V2. No *inset* as bandas observadas nos espectros são mostradas com maior resolução, em que são associadas às transições dos íons V^{3+} e V^{4+} .

Fonte: Elaboração própria (2025).

Conforme pode ser observado na Figura 19, os dados de coeficiente de absorção óptica mostram que o vidro BPSrK-V0 exibe um pico de absorção na região UV, de 200 a 360 nm e acima de 360 nm há alta transparência até 2700 nm.

Com a adição de V_2O_5 , surgiram bandas adicionais em maiores comprimentos de onda. À medida que a concentração de pentóxido de vanádio aumentou, a borda de absorção em aproximadamente 500 nm, referente a V^{5+} , se tornou mais intensa. Bandas de V^{3+} estão localizados em aproximadamente 615 nm e a banda referente a V^{4+} ficou em 874 nm [120,218]. Todas as amostras apresentaram uma banda referente aos grupos -OH, acima de 2700 nm.

O íon V^{4+} , que normalmente está na forma VO^{2+} , exibe um estado fundamental 2D e uma configuração eletrônica $3d^1$. Na presença de um campo cristalino octaédrico ideal, o estado 2D divide-se em estados ${}^2T_{2g}$ e 2E_g , resultando em uma única banda decorrente da transição ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$. No entanto, os íons vanadil não conseguem alcançar uma simetria octaédrica perfeita, adotando em vez disso uma simetria tetragonal reduzida (C_{4v}). Na presença de distorção tetragonal, o estado ${}^2T_{2g}$ se divide em um estado fundamental ${}^2B_{2g}$ e o estado excitado 2E_g , dividindo-se ainda em subníveis ${}^2A_{1g}$ e ${}^2B_{1g}$. Isso resulta no surgimento de três bandas de absorção distintas: ${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2A_{1g}$, ${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2B_{1g}$ e ${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ (aqui localizada em 874 nm) [105,120,191,218].

Com o aumento da concentração, se tornou mais evidente uma tênue banda de absorção em 615 nm, com uma transição ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$ [117]. O aumento na intensidade da banda em ~ 390 nm, indica que a diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução, que está relacionada à posição do pico nos espectros UV-Vis em vidros, é menor nos vidros com maior conteúdo de V_2O_5 [99,219]. A banda de absorção no intervalo de comprimento de onda de 250 a 390 nm surge devido à transição de transferência de carga de ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$, envolvendo a transferência de elétrons do estado 2p de O^{2-} para os estados 3d de V^{5+} . O íon V^{5+} , caracterizado por uma configuração eletrônica $3d^0$, não possui elétrons livres disponíveis para absorção visível [98,191,218].

Como apontam Lu et al. (2021) [207], há dificuldade em quantificar as espécies V^{5+} em vidros utilizando espectroscopia UV-visível. Isso ocorre porque o V^{5+} apresenta apenas uma borda de absorção (ou *band edge*) em aproximadamente 400 nm, sem picos de absorção distintos que permitam diferenciá-lo claramente do V^{4+} . Adicionalmente, devido à presença de uma banda pronunciada de V^{4+} e V^{3+} , por meio da deconvolução é possível observar as áreas relativas dessas duas unidades, auxiliando na compreensão do comportamento com o aumento da concentração de V_2O_5 .

Na Figura 20, é exibido o espectro deconvolvido de absorbância normalizada para a amostra BPSrK-V2, com destaque para V^{4+} e V^{3+} . Já na Figura 21, é apresentada a relação das áreas relativas dessas duas espécies com a concentração de V_2O_5 .

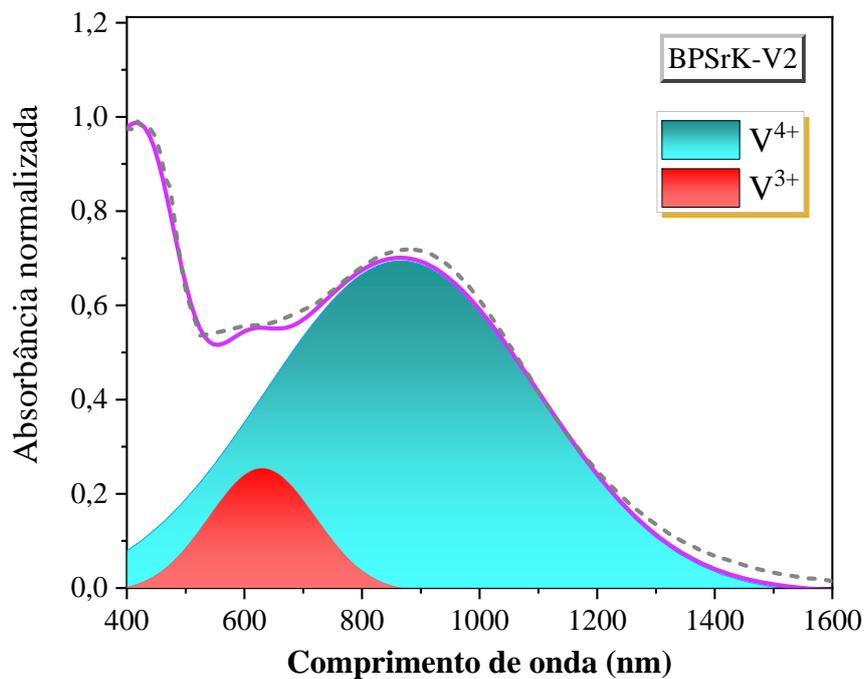


Figura 20. Espectro de absorção UV-Vis deconvolvido para a amostra BPSrK-V2. **Fonte:** Elaboração própria (2025).

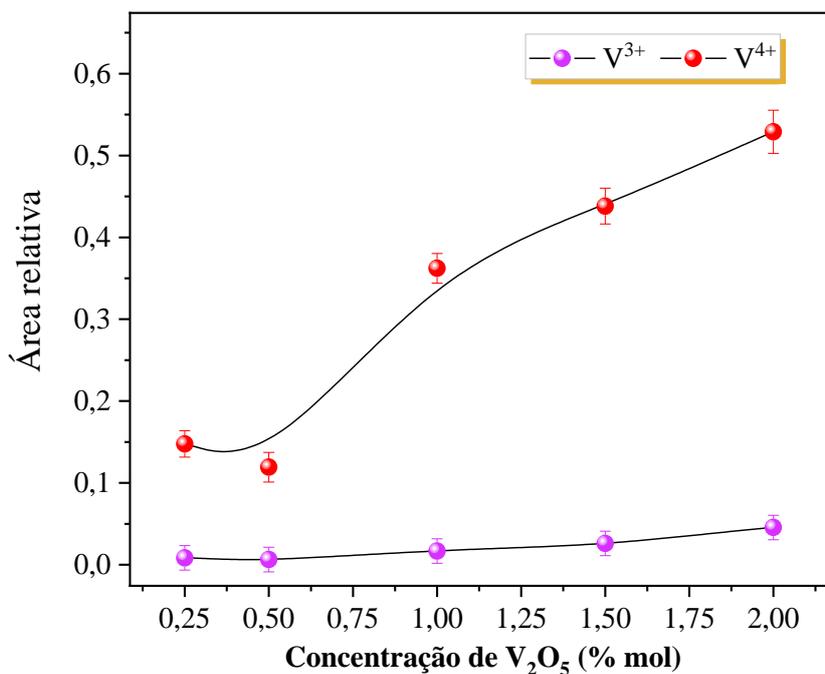


Figura 21. Área relativa das bandas dos íons V^{3+} e V^{4+} nas amostras BPSrK-V0,25, BPSrK-V0,5, BPSrK-V1, BPSrK-V1,5 e BPSrK-V2. **Fonte:** Elaboração própria (2025).

Conforme ilustrado na Figura 21, para as amostras BPSrK-V0,25 e BPSrK-V0,5, os valores das espécies V^{4+} permanecem constantes dentro da margem de erro. Já para as concentrações mais elevadas, observa-se um crescimento linear nas áreas relativas correspondentes a essa espécie. A espécie V^{4+} aumentou de uma área de 0,1476 para 0,529, indicando um aumento de cerca de 3 vezes. O V^{3+} , por sua vez, manteve valores sem variação dentro da margem de erro. Assim, observando a tendência nos valores, é possível notar que em concentrações maiores de V_2O_5 ocorreram maiores reduções de V^{5+} para V^{4+} , conforme as equações de redução 1 e 2.



A partir dos coeficientes de absorção, foi possível determinar o *band gap* óptico das amostras vítreas analisadas (Figura 22).

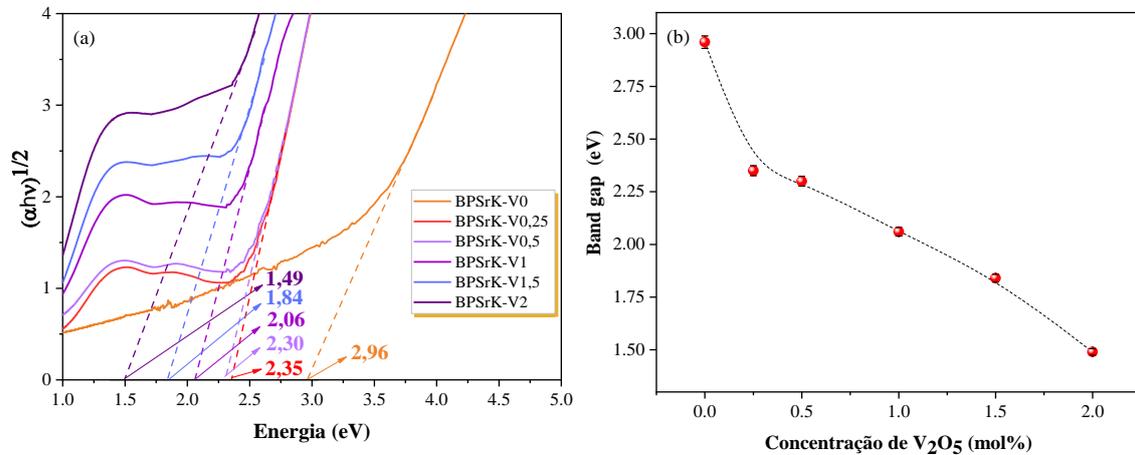


Figura 22. (a) Band gap óptico dos vidros BPSrK-V0, BPSrK-V0,25, BPSrK-V0,5, BPSrK-V1, BPSrK-V1,5 e BPSrK-V2. (b) Variação do band gap óptico em função da concentração de V_2O_5 . **Fonte:** Elaboração própria (2025).

Ao analisar a Figura 22(a), observa-se que o *band gap* diminuiu de 2,96 para 1,49 eV proporcionalmente ao aumento da concentração de V_2O_5 , o que pode ser melhor visualizado na Figura 22(b). A diminuição do *band gap* em sistemas contendo V_2O_5 pode ser explicada pela interação das propriedades eletrônicas e estruturais do óxido de vanádio com a rede vítrea.

O aumento moderado de íons vanadil (VO^{2+}) na matriz do vidro leva à formação de múltiplos centros doadores, que introduzem estados eletrônicos adicionais. Esses estados resultam em uma significativa sobreposição entre os estados excitados de elétrons localizados nos sítios VO^{2+} e os estados 3d vazios nos sítios vizinhos de V^{5+} . Essa interação leva à expansão da banda de impureza para dentro do band gap principal, reduzindo sua largura conforme a borda de absorção é deslocada para energias mais baixas [120,220].

O mecanismo de transição ocorre com a transferência de elétrons da banda de valência para os sítios de vanádio, seguida pelo movimento desses elétrons para os sítios de defeito e, por fim, para a banda de condução. Além disso, as características de transição dos íons de vanádio também contribuem diretamente para a diminuição nos valores observados do *gap* óptico[221].

4.1.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os termogramas de DSC das amostras sintetizadas BPSrK-V0, BPSrK-V0,25, BPSrK-V0,5, BPSrK-V1, BPSrK-V1,5 e BPSrK-V2 são apresentados na Figura 23, e as respectivas temperaturas de transição vítrea estão indicadas na Tabela 7 e na Figura 24.

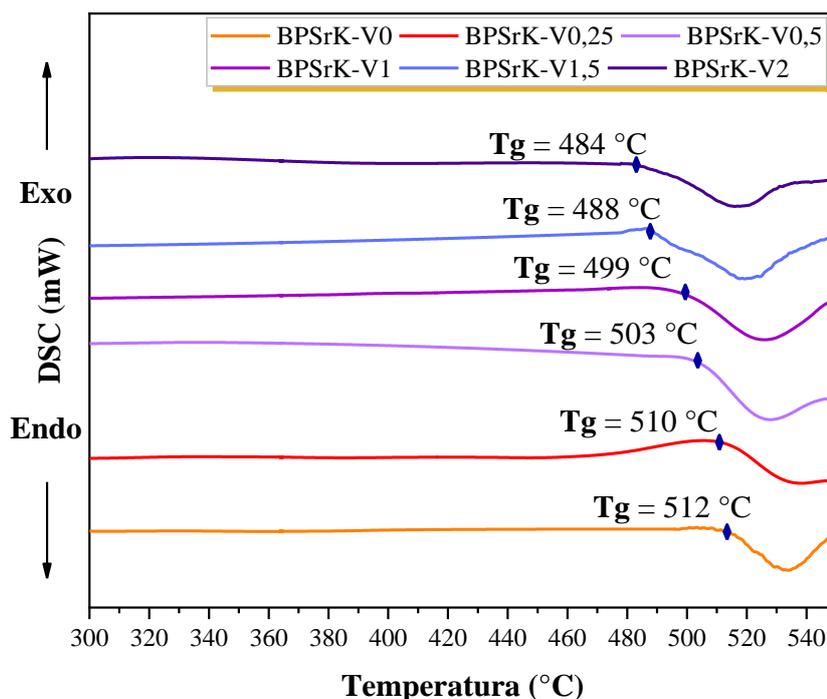


Figura 23. Curvas DSC obtidas para as BPSrK-V0, BPSrK-V0,25, BPSrK-V0,5, BPSrK-V1, BPSrK-V1,5 e BPSrK-V2 contendo indicação da temperatura do evento térmico de Transição Vítrea (T_g). **Fonte:** Elaboração própria (2025).

Tabela 7. Valores da temperatura de transição vítrea ($T_g \pm 5^\circ\text{C}$) das amostras BPSrK-V0, BPSrK-V0,25, BPSrK-V0,5, BPSrK-V1, BPSrK-V1,5 e BPSrK-V2, determinados a partir das curvas de DSC.

Amostra	T_g ($^\circ\text{C}$) ($\pm 5^\circ\text{C}$)
BPSrK-V0	512
BPSrK-V0,25	510
BPSrK-V0,5	503
BPSrK-V1	499
BPSrK-V1,5	488
BPSrK-V2	484

Fonte: Autor, 2025.

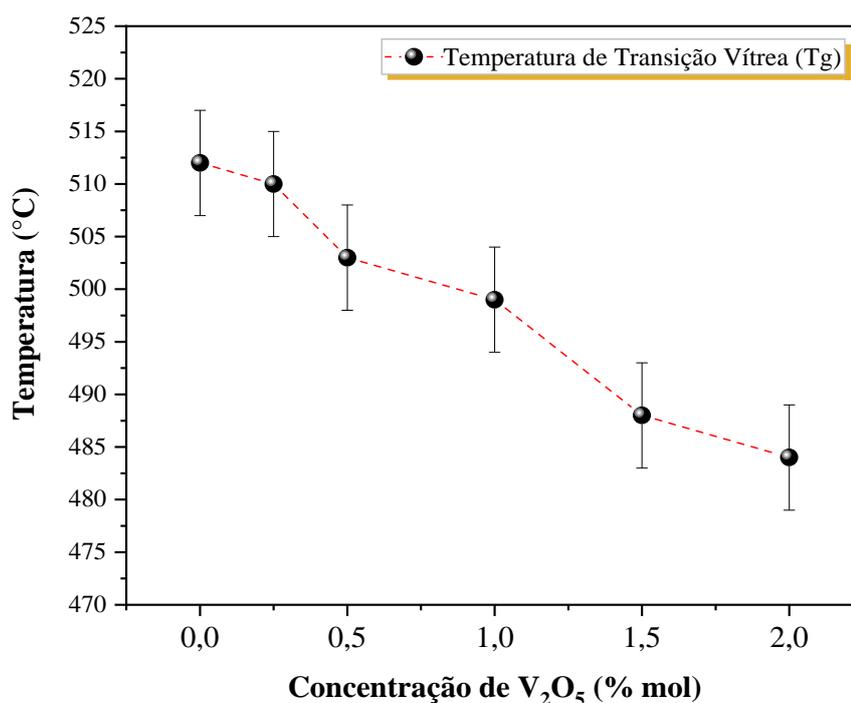


Figura 24. Temperatura de transição vítrea (T_g) em função da concentração de V_2O_5 (%mol). Fonte: Autor, 2025.

A análise dos termogramas mostrou que as curvas das seis amostras são relativamente semelhantes em termos de forma, sendo que todas apresentaram um evento endotérmico. A partir desse evento, a temperatura de transição vítrea foi estimada para identificar as variações estruturais na matriz vítrea em função da composição. As temperaturas de transição vítrea foram encontradas na faixa de 484 a 512 $^\circ\text{C}$, apresentando uma diminuição conforme a quantidade de V_2O_5 aumentou, um comportamento também observado em outros vidros boratos e fosfatos [222–226].

A Figura 25 mostra as áreas relativas das unidades iônicas V^{3+}/V^{4+} obtidas por meio da deconvolução do espectro de absorção óptica (seção 4.1.3) e a T_g em função da adição de V_2O_5 .

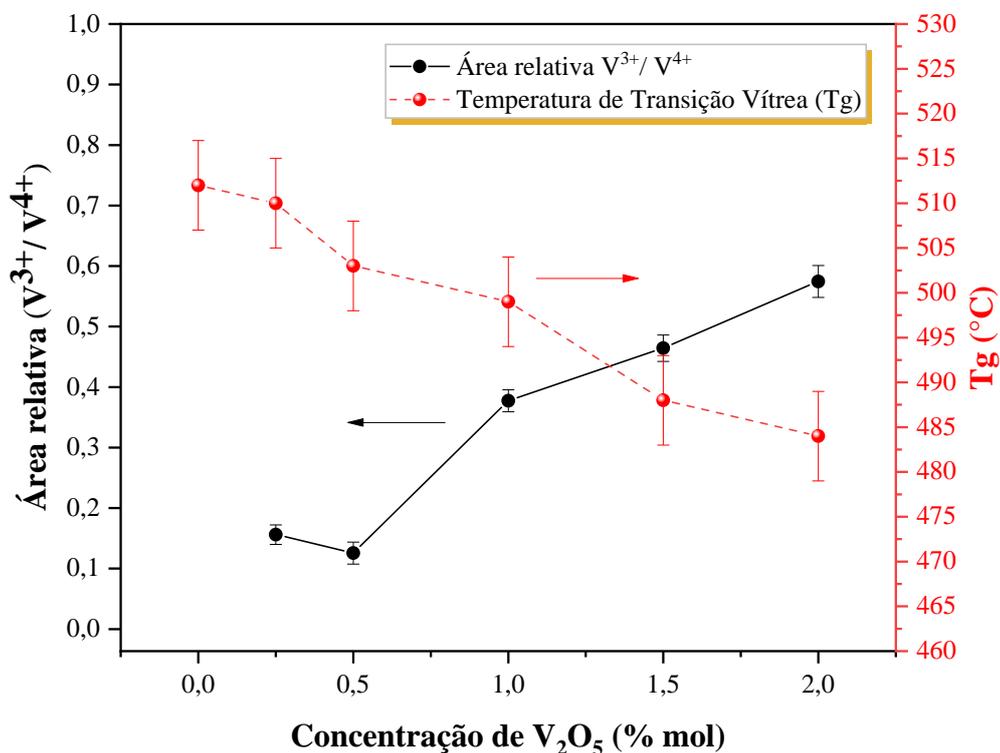


Figura 25. Áreas relativas das unidades iônicas V^{3+}/V^{4+} e T_g em função da adição de V_2O_5 . **Fonte:** Autor, 2025.

Conforme observado na Figura 25, a T_g e as áreas relativas de V^{3+}/V^{4+} apresentaram comportamentos inversos com a adição de V_2O_5 . Observa-se que, a partir da amostra BPSrK-V0,5, as áreas relativas das espécies iônicas associadas ao vanádio aumentaram linearmente com o crescimento da concentração de V_2O_5 , conforme discutido na Seção 4.1.3, que aborda a Espectroscopia de Absorção Óptica. Desse modo, o que pode explicar essa diminuição da T_g , pode ser em parte, à baixa temperatura de fusão do V_2O_5 (690 °C) [227] e pode estar relacionado ao aumento da quantidade de íons V^{3+} e V^{4+} de baixa força de campo, que atuam como óxidos intermediários.

Os íons V^{5+} podem atuar como formador de rede ou intermediário; V^{4+} , que possuem coordenação octaédrica (seis coordenações) ou tetraédrica distorcida (quatro coordenações), apresentam comportamento intermediário, enquanto V^{3+} , com coordenação octaédrica (seis coordenações), agem como cátions modificadores. Em particular, V^{4+} e V^{3+} são mais estáveis em concentrações mais altas de óxido de vanádio. Como o V_2O_5 reduz a temperatura de transição vítrea, especialmente em concentrações elevadas, o V_2O_5 atua principalmente como modificador de rede [228,229].

4.1.5 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi utilizada para obter informações sobre a especiação das unidades boratos e fosfatos presentes nos vidros borofosfatos sintetizados. A Figura 26, exibe os espectros Raman das amostras BPSrK-V0, BPSrK-V0,25, BPSrK-V0,5, BPSrK-V1, BPSrK-V1,5 e BPSrK-V2.

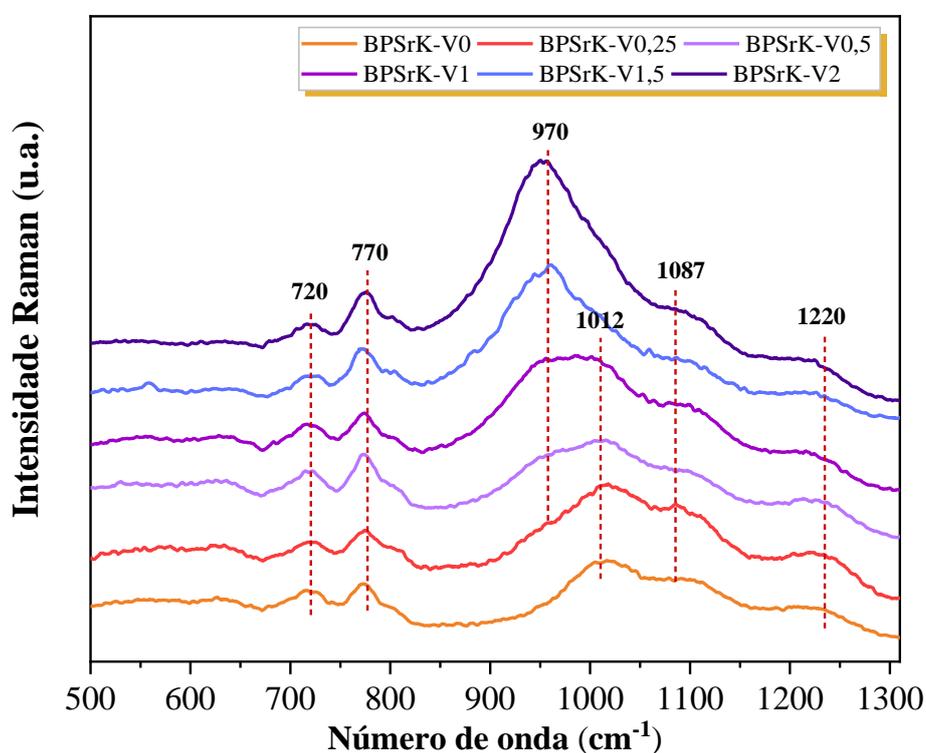
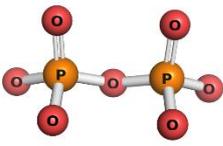
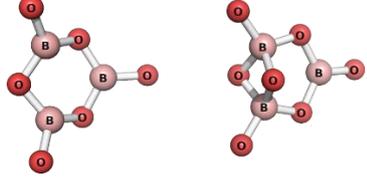
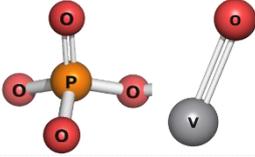
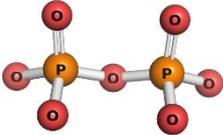
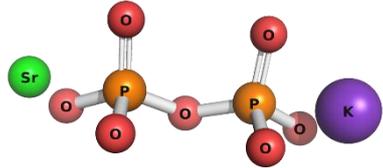
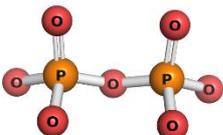
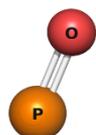


Figura 26. Espectros Raman para as amostras nas amostras BPSrK-V0, BPSrK-V0,25, BPSrK-V0,5, BPSrK-V1, BPSrK-V1,5 e BPSrK-V2, antes da imersão em SBF. **Fonte:** Elaboração própria (2025).

Na Figura 26, podem ser observados os principais modos vibracionais presentes nos espectros Raman. As bandas identificadas e suas atribuições estão detalhadas na Tabela 8.

Tabela 8. Atribuições de picos para os espectros Raman das amostras BPSrK-V0, BPSrK-V0,25, BPSrK-V0,5, BPSrK-V1, BPSrK-V1,5 e BPSrK-V2.

Região de absorção (cm ⁻¹)	Modo vibracional associado	Espécie
720	Vibrações simétricas do metafosfato P–O–P [75,120];	
770	Vibração do tipo <i>breathing</i> de anel de seis membros contendo tanto triângulos BO ₃ quanto tetraedros BO ₄ [75,175,230];	
970	Vibrações simétricas do tipo <i>stretching</i> em grupos ortofosfatos (grupos Q ₀) e vibrações simétrica do tipo <i>stretching</i> em grupos (V=O) [231–233];	
1012	Vibrações assimétricas de P–O–P [234]	
1050-1100	Vibrações simétricas do tipo <i>stretching</i> em grupos (PO ₃) [175,231–233];	
1220-1250	Vibrações assimétricas do tipo <i>stretching</i> em grupos (PO ₂) [75,120];	
1260	Vibrações simétricas do tipo <i>stretching</i> em grupos (P=O) [75,235].	

Fonte: De autoria própria (2025).

Por meio da análise dos espectros Raman das amostras, foi visto que, com o aumento da concentração de V₂O₅, ocorreram o aparecimento, alterações nas posições e intensidades das bandas verificadas nos vidros.

As bandas centradas em ~720 cm⁻¹ e 770 cm⁻¹ estão associadas às vibrações simétricas do metafosfato P–O–P [75,120] e às vibrações do tipo *breathing* de um anel de seis membros (três átomos de boro e três oxigênios ligados), que contém tanto triângulos BO₃ quanto tetraedros BO₄, respectivamente [75,175,230]. É possível observar que essas bandas estão presentes em todas as amostras.

Com a adição de V_2O_5 , observou-se que uma banda em 1012 cm^{-1} , atribuída às vibrações assimétricas de P–O–P, perde intensidade devido à conversão para uma nova banda na região de aproximadamente 970 cm^{-1} . É uma banda de baixa intensidade que surge nessa região e se torna progressivamente mais evidente a partir da amostra BPSrK-V1. Essa nova banda pode ser atribuída à sobreposição de vibrações simétricas de alongamento (*stretching*) em grupos ortofosfatos (grupos Q_0) e vibrações simétricas de alongamento (*stretching*) em grupos V=O [120,231–233], assim como às vibrações simétricas de estiramento das ligações V–O–V [236]. O aumento dessas bandas indica tanto a despolimerização da rede fosfatada quanto um aumento do número de ligações V=O [236]. Na região de 1087 cm^{-1} , observou-se vibrações assimétricas do tipo *stretching* de $(PO_3)^{2-}$ de cadeias terminais. A concentração de $(PO_3)^{2-}$ aumenta à medida que as cadeias longas dos metafosfatos são substituídas por pequenas unidades de fosfato [237].

A banda entre 1220 e 1300 cm^{-1} é atribuída à sobreposição das vibrações assimétricas do tipo *stretching* em grupos (PO_2) [75,120] e vibrações simétricas do tipo *stretching* em grupos $(P=O)$ [75,235]. Com a adição de V_2O_5 , observou-se uma diminuição na intensidade dessas bandas. Isso ocorre porque a formação da ligação V–O=P enfraquece as ligações do tipo P=O. A redução na força entre os átomos de fósforo e oxigênio leva à formação de átomos livres de oxigênio, os quais acabam por se ligar a novas ligações V–O formadas devido à despolimerização das cadeias de fosfatos [236,238,239].

Por meio dos espectros Raman, foi possível observar o efeito de despolimerização causado na rede com o aumento da concentração de V_2O_5 em substituição ao P_2O_5 . Isso se reflete nas alterações estruturais, nos deslocamentos vibracionais e nas propriedades bioativas, evidenciando o efeito da adição de V_2O_5 nos vidros borofosfatos sintetizados

4.1.6 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Para a análise dos modos vibracionais presentes nas amostras BPSrK-V0, BPSrK-V0,25, BPSrK-V0,5, BPSrK-V1, BPSrK-V1,5 e BPSrK-V2, antes da imersão em SBF, foram observados os espectros de FTIR. Os modos vibracionais observados nos espectros das amostras foram correlacionados com os vistos na literatura e realizadas as devidas atribuições. Os espectros adquiridos são apresentados na Figura 27.

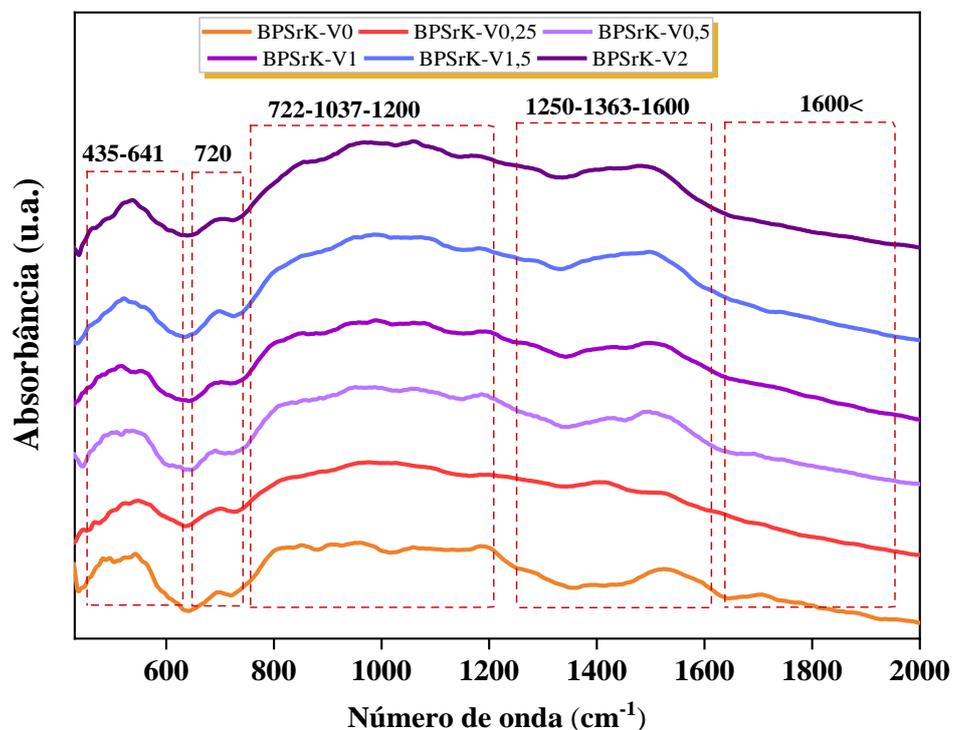
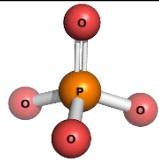
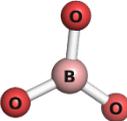
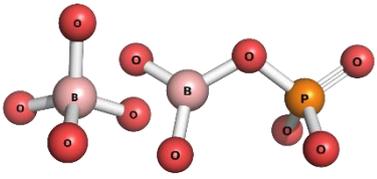
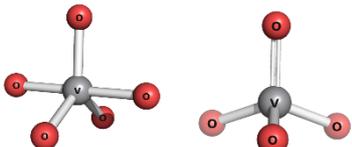
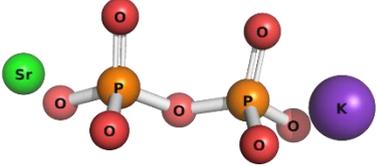
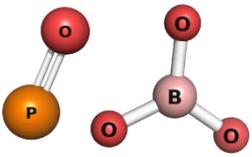
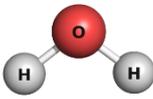


Figura 27. Espectros FTIR do sistema para as amostras nas amostras BPSrK-V0, BPSrK-V0,25, BPSrK-V0,5, BPSrK-V1, BPSrK-V1,5 e BPSrK-V2, antes da imersão em SBF. Fonte: Elaboração própria (2025).

Para a atribuição das absorções observadas nos espectros FTIR, foram consideradas as bandas características de sistemas formados por boratos, fosfatos e borofosfatos, contendo diferentes íons modificadores [86]. As posições das bandas e suas respectivas atribuições podem ser encontradas na Tabela 9.

Tabela 9. Posições e atribuições de bandas pertencentes aos espectros de absorção IR das amostras antes da imersão.

Região de absorção (cm ⁻¹)	Modo vibracional associado	Espécie
435-641	Vibrações do tipo <i>bending</i> de ligações O-P=O [148,240];	
635-722	Vibrações tipo <i>bending</i> em ligação B-O-B em grupos BO ₃ [196,241];	
722-1037	Vibrações tipo <i>bending</i> em ligações B-O-B de unidades BO ₄ [196,242,243]; Vibrações tipo <i>stretching</i> em ligações B-O de unidades BO ₄ e/ou modo de alongamento assimétrico de ligações P-O-P [244]; Vibrações de ligações P-O-B [235,243,245];	
722-1037	Vibrações tipo <i>stretching</i> de VO ₅ e do tipo <i>stretching</i> de VO ₂ em unidades VO ₄ [97,217];	
1037-1200	Vibração de alongamento simétrico e assimétrico de oxigênios não ligados (NBO) na cadeia dos fosfatos; Vibrações em ortofosfatos (PO ₄) ⁻³ Q ₀ ; Vibrações tipos <i>stretching</i> em estruturas (PO ₃) ⁻² (grupos Q ₁); Vibrações simétricas tipos <i>stretching</i> em estruturas (PO ₃) ⁻¹ (grupos Q ₂) [231-233];	
1250-1600	Vibrações do tipo <i>stretching</i> de ligações B-O em unidades BO ₃ ⁻³ ; Vibrações do tipo <i>stretching</i> de ligações P=O [233,235,246];	
1600<	Modo vibracional de ligações H-O-H de água absorvida [235].	

Fonte: De autoria própria (2025).

Conforme mostrado na Figura 27, os espectros FTIR das amostras apresentam diversas regiões, que foram divididas e analisadas por faixas. A faixa de 435 a 641 cm⁻¹ está associada aos modos vibracionais do tipo *bending* de ligações O-P=O nos grupos PO₄³⁻ [148] e O-P-O em unidades Q₁ [240]. Na região entre 635 e 722 cm⁻¹, surgem modos característicos do tipo *bending* em ligações B-O-B em vários grupos boratos

trigonais [196,241] e vibrações simétricas do tipo *stretching* em ligações P–O–P de cadeias de fosfatos [148,196].

Na faixa de 722-1037 cm^{-1} , as bandas estão relacionadas às vibrações do tipo *bending* em ligações B–O–B de unidades BO_4 [196,242,243]; vibrações do tipo *stretching* em ligações B–O de unidades BO_4 e/ou modo de alongamento assimétrico de ligações P–O–P [244] e vibrações de ligações P–O–B [235,243,245]. Essas mudanças confirmam que o V_2O_5 facilita a conversão das unidades BO_3 em unidades BO_4 , resultando em uma estrutura mais expandida [37,120].

Na faixa de espectro de 722-1037 cm^{-1} , nas amostras com substituição por V_2O_5 , observam-se alterações nos picos característicos dos borofosfatos, com o surgimento de bandas de vibrações do tipo *stretching* de VO_5 e VO_2 em unidades VO_4 [97,217]. A forma do espectro nesta região apresenta-se como uma banda larga que contém as bandas sobrepostas não definidas pertencentes às ligações fosfato e vanadato de novas unidades estruturais P–O–V [247].

Dentro da faixa de 1037 a 1200 cm^{-1} , observam-se alterações relacionadas às variações nas vibrações de alongamento simétrico e assimétrico de oxigênios não ligados (NBO) na cadeia dos fosfatos; vibrações em ortofosfatos $(\text{PO}_4)^{3-}$ em Q_0 ; vibrações do tipo *stretching* em estruturas $(\text{PO}_3)^{2-}$ (grupos Q_1); e vibrações simétricas do tipo *stretching* em estruturas $(\text{PO}_3)^{1-}$ (grupos Q_2) [231–233].

Na faixa de 1250-1363-1600 cm^{-1} , são vistas as bandas características das vibrações do tipo *stretching* de ligações B–O em unidades BO_3^{3-} e vibrações do tipo *stretching* de ligações P=O [233,235,246]. A banda na região a partir de 1600 cm^{-1} é atribuída aos grupos hidroxila (OH) [235].

4.1.7 Fração de átomos de Boro Tetracoordenados (N_4)

Sistemas vítreos contendo boro apresentam anomalias na conformação espacial dos átomos, devido à alteração na coordenação entre as unidades BO_4 e BO_3 , o que acarreta mudanças nas propriedades físicas e químicas do vidro [248]. Para estudar a coordenação do boro nas amostras, foram adquiridos espectros FTIR na região do infravermelho médio. Após a normalização e deconvolução dos espectros FTIR utilizando funções gaussianas, as bandas foram atribuídas. A razão N_4 foi determinada a partir da proporção entre as áreas das bandas associadas aos grupos BO_3 (A_3) e BO_4 (A_4), calculada pela equação 11.

$$N_4 = \frac{A_4}{A_4 + A_3} \quad \text{(Equação 11)}$$

A Figura 28 apresenta o espectro FTIR deconvoluído para a amostra BPSrK-V1.

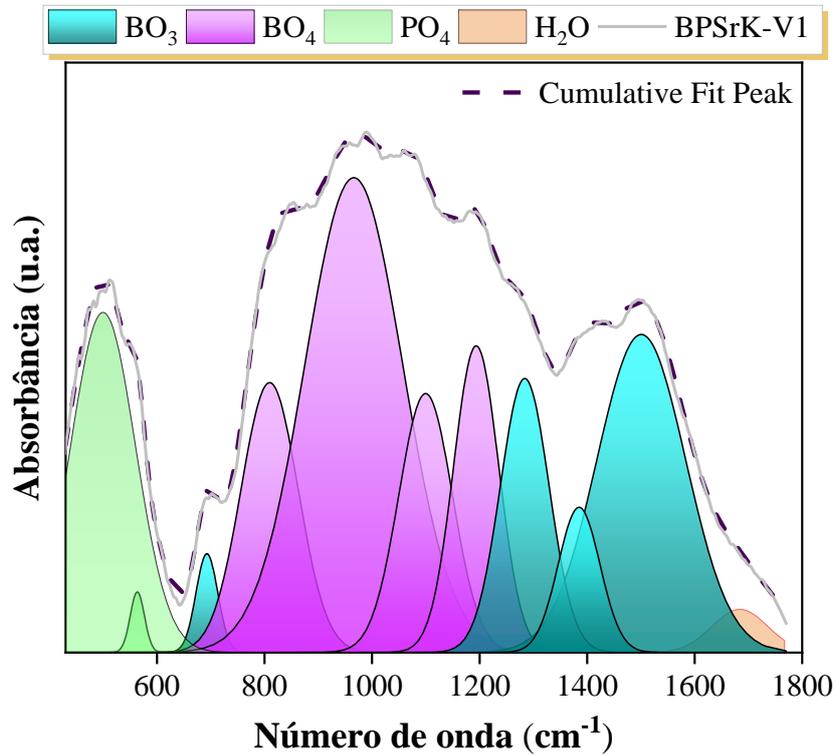


Figura 28. Espectro FTIR deconvoluido da amostra BPSrK-V1. **Fonte:** Elaboração própria (2025).

A partir das áreas relativas das bandas de absorção dos espectros FTIR deconvoluidos das amostras, foi possível calcular a fração de boros tetracoordenados (N_4). A Figura 29 exhibe os valores de N_4 calculados, em função da concentração molar de V_2O_5 nos vidros.

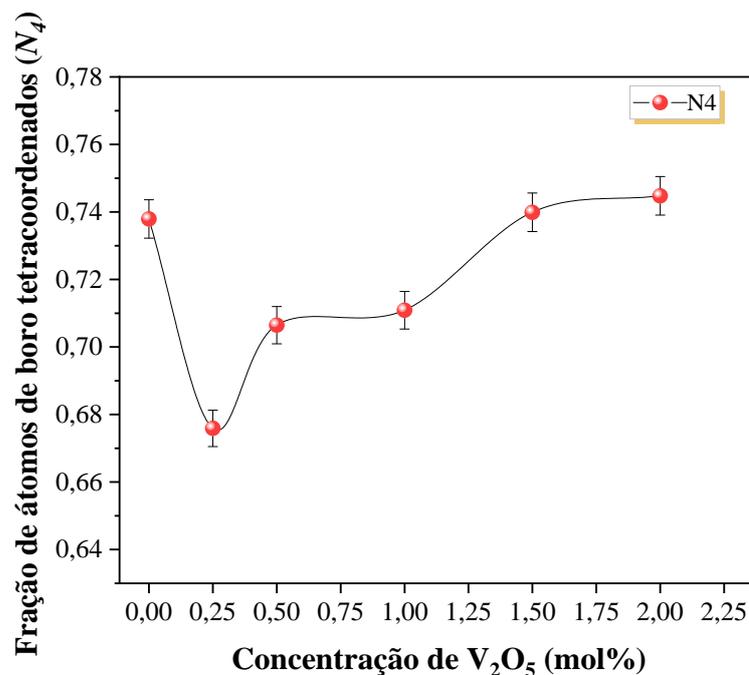


Figura 29. Fração de boro tetracoordenado para as amostras BPSrK-V0, BPSrK-V0,25, BPSrK-V0,5, BPSrK-V1, BPSrK-V1,5 e BPSrK-V2. **Fonte:** Elaboração própria (2025).

A amostra BPSrK-V0 apresentou um valor de N_4 de 0,73, que, com a adição de V_2O_5 , foi reduzido para 0,67 na amostra BPSrK-V0,25. A partir dessa amostra, os valores mostraram uma tendência crescente, com 0,70 para a amostra BPSrK-V0,5, 0,71 para a amostra BPSrK-V1, 0,73 para a amostra BPSrK-V1,5 e 0,74 para a amostra BPSrK-V2. O comportamento observado para os valores de N_4 assemelham-se à tendência vista nos valores de densidade volumétrica destes vidros (vide Figura 18).

Observando a tendência crescente nos valores de N_4 , entre as amostras com a presença de V_2O_5 , é possível correlacionar com as alterações nas bandas dos modos vibracionais associados a BO_4 e BO_3 . Essa conversão de BO_3 em BO_4 está relacionada aos átomos de oxigênio ligados, que se conectam a dois ou mais cátions formadores de rede, contribuindo para a estabilidade e rigidez da estrutura vítrea. Por outro lado, os átomos de oxigênio não ligados não estão vinculados a outros cátions formadores de rede e tendem a introduzir desordem estrutural e flexibilidade [37,120]. Assim como observado nos modos vibracionais característicos do Raman, a incorporação de óxido de vanádio, que forma grupos VO_x , aumentou o número de átomos de oxigênios ligados na rede vítrea.

Devido ao processo de síntese em atmosfera de ar, tempo e temperatura de fusão, além da concentração de V_2O_5 , os vidros borofosfato apresentam suas espécies

de vanádio reduzidas de V^{5+} para V^{4+} [99,120,249]. Conforme observado nos dados de UV-Vis, a adição de vanádio resultou na presença das espécies de valência V^{5+}/V^{4+} e uma pequena quantidade de V^{3+} , com o as espécies V^{4+} aumentando com a maior concentração de pentóxido de vanádio. A valência V^{5+} provoca uma deficiência de elétrons em unidades BO_3 , coordenativamente (e/ou eletronicamente) insaturadas, que são atraídas por unidades ricas em elétrons, como os íons V^{5+} . Isso resulta na transferência de elétrons das unidades V^{5+} para as BO_3 , levando à formação de unidades estruturais BO_4 [250]. Esse mecanismo fortalece a estrutura vítrea, resultando na alteração de densidade e volume molar. Os íons V^{4+}/V^{5+} podem apresentar diferentes unidades estruturais, devido seus estados de coordenação quatro, cinco e seis, formando tetraedros, bipirâmides e octaedros, respectivamente, que resulta em alterações do empacotamento atômico [251].

4.1.8 Radiopacidade

A Figura 30(a) exibe a radiografia das amostras da série BPSrK-V (1 mm de espessura) ao lado do material de comparação (penetrômetro de alumínio).

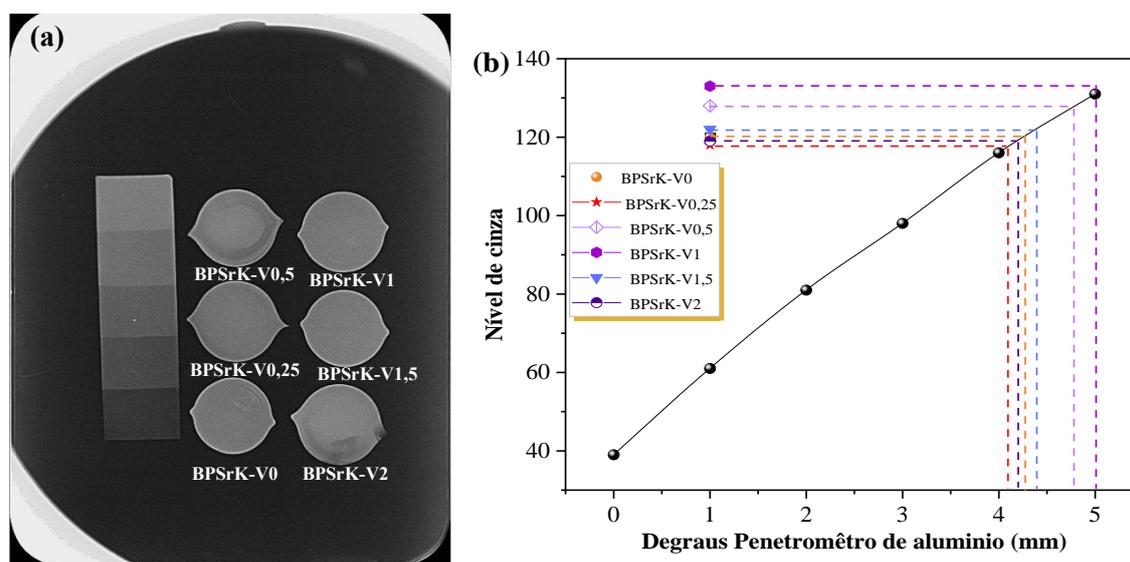


Figura 30. (a) Radiografia das amostras estudadas ao lado do penetrômetro de alumínio. (b) Nível de cinza em função dos degraus do penetrômetro de alumínio. **Fonte:** Elaboração própria (2025).

A Figura 30(b) exibe um gráfico que relaciona o nível de cinza das amostras e do penetrômetro (Tabela 10) à espessura dos degraus do penetrômetro de alumínio (mm), essa representação possibilita converter os valores dos *pixels* na unidade de medida mmEq/Al. Com base nesses dados, foi plotado um gráfico (Figura 28) que apresenta os valores de mmEq/Al em função da concentração de V_2O_5 (% em mol) nas amostras da série BPSrK-V.

A Figura 31 e a Tabela 10 mostram que houve modificações na opacidade das amostras em função da concentração de V_2O_5 , evidenciado pela equivalência amostra-alumínio. As amostras apresentaram os valores de 4,27; 4,09; 4,78; 5,0; 4,39 e 4,20 mmEq/Al (BPSrK-V0; BPSrK-V0,25; BPSrK-V0,5; BPSrK-V1; BPSrK-V1,5 e BPSrK-V2, respectivamente).

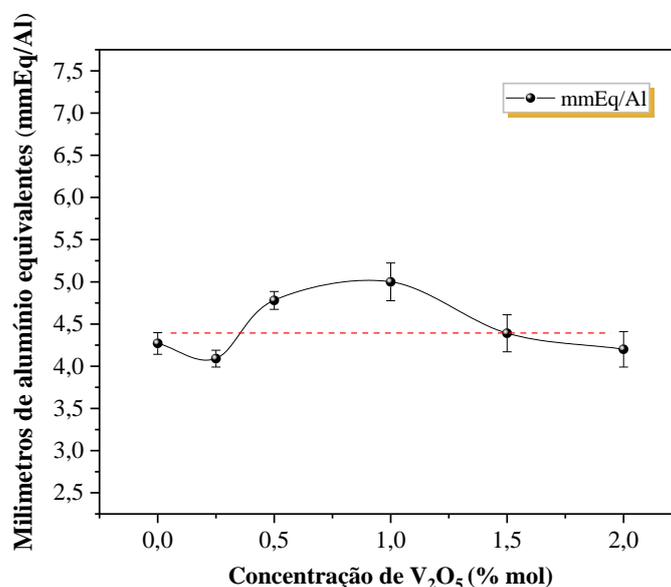


Figura 31. Radiopacidade das amostras: milímetros de equivalência do alumínio (mmEq/Al) em função da concentração de V_2O_5 . A linha tracejada é um guia para os olhos. **Fonte:** Elaboração própria (2025).

Tabela 10. Código das amostras, nível de cinza, milímetros de equivalência do alumínio (mmEq/Al) e erro.

Código das amostras	Nível de cinza	mmEq/Al	Erro
BPSrK-V0	120	4,27	± 0,13
BPSrK-V0,25	118	4,09	± 0,10
BPSrK-V0,5	128	4,78	± 0,11
BPSrK-V1	133	5,00	± 0,22
BPSrK-V1,5	122	4,39	± 0,22
BPSrK-V2	119	4,20	± 0,21

Fonte: Elaboração própria (2025).

A substituição de P_2O_5 por V_2O_5 não apresentou um comportamento linear em relação à radiopacidade. A adição de V_2O_5 nas amostras BPSrK-V0,5; BPSrK-V1; e BPSrK-V1,5 resultou em um aumento significativo na radiopacidade, com valores de mmEq/Al superiores ao da amostra BPSrK-V0. Esse aumento na radiopacidade pode estar relacionado à substituição de P_2O_5 (número atômico 15) por V_2O_5

(número atômico 23), considerando que elementos de maior número atômico aumentam a capacidade de atenuação de raios X [252].

No entanto, as amostras BPSrK-V0,25 e BPSrK-V2 apresentaram comportamento oposto ao esperado, o que pode estar relacionado não apenas à composição, mas também ao estado de oxidação do V_2O_5 . A valência do íon influencia diretamente na radiopacidade ao alterar a densidade eletrônica e, indiretamente, ao modificar a densidade e a estrutura do material. Dessa forma, o estado de oxidação do íon desempenha um papel crucial na otimização dessa propriedade em vidros bioativos e outros materiais [253–256].

Apesar dessas variações, todas as amostras analisadas apresentaram radiopacidade superior aos valores relatados na literatura para a dentina (1 mEq/Al) [257] e vidro borofosfato (2,90 mEq/Al) [258]. Essa capacidade de obter um contraste radiográfico distinto em relação à dentina atende a uma necessidade clínica importante. A análise aprimorada por raio-X facilita uma diferenciação precisa, essencial para avaliações clínicas mais assertivas.

CAPÍTULO 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO APÓS A IMERSÃO EM SBF

5.1 Teste de citotoxicidade

Com base no procedimento de análise do teste MTT descrito na ISO 10993-5¹, para que um material seja considerado não citotóxico, o resultado de viabilidade celular obtido no teste de citotoxicidade deve ser igual ou maior que 70% [259]. A avaliação da viabilidade celular das amostras foi realizada em linhagem celular RAW 264.7 (macrófagos murinos) e os resultados obtidos podem ser observados na Figura 32. Na comparação dos valores percentuais obtidos no teste de citotoxicidade, foi considerado como parâmetro de controle os poços contendo apenas as células, sem a presença do material analisado (0 $\mu\text{g/mL}$, ou 100% de viabilidade celular).

¹ A ISO 10993-5 é uma norma internacional pertencente à série ISO 10993, dedicada à avaliação biológica de dispositivos médicos. Em particular, a ISO 10993-5 foca nos ensaios *in vitro* voltados à análise da citotoxicidade dos materiais empregados nesses dispositivos [259].

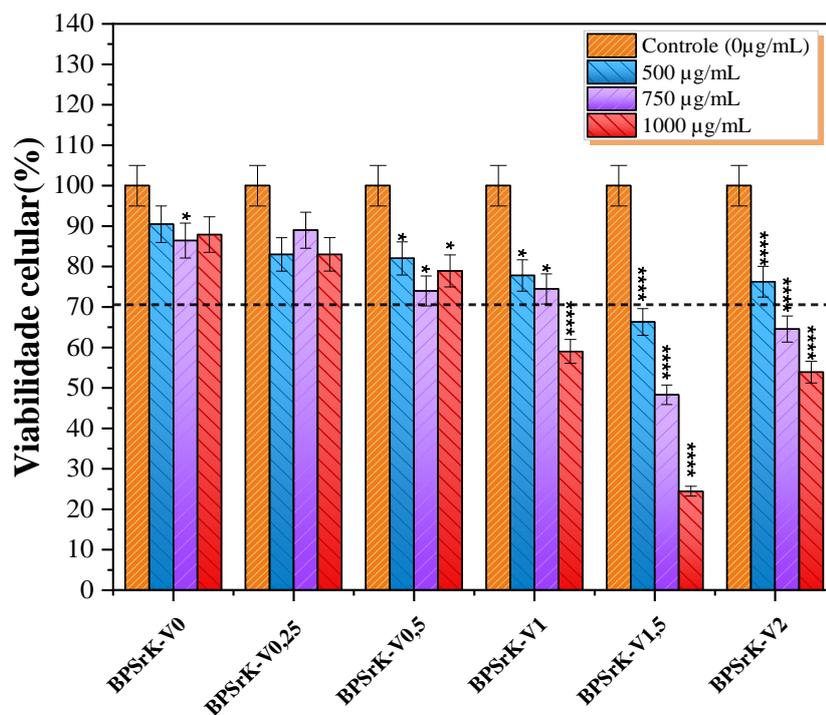


Figura 32. Percentual de viabilidade celular dos vidros em linhagem celular RAW 264,7, em função da concentração de V_2O_5 . * $p < 0,05$ em relação ao grupo controle (0, $\mu\text{g/mL}$), **** $p < 0,0001$ em relação ao grupo controle (0 $\mu\text{g/mL}$).

Conforme mostrado na Figura 32, as amostras BPSrK-V0, BPSrK-V0,25 e BPSrK-V0,5 exibiram viabilidade celular acima de 70% nas três concentrações testadas. A amostra BPSrK-V1 apresentou citotoxicidade apenas na concentração de 1000 $\mu\text{g/mL}$. Já a amostra BPSrK-V1,5 causou morte celular em todas as concentrações, enquanto a BPSrK-V2 provocou significativa morte celular em concentrações acima de 750 $\mu\text{g/mL}$.

A citotoxicidade observada nas amostras contendo V_2O_5 pode ser atribuída ao efeito direto do vanádio, comportamento semelhante ao observado no estudo de Singh *et al.* (2024) [38]. A relação entre a valência dos íons de vanádio e os efeitos citotóxicos observados pode ser explicada pela influência dos íons de alta valência, como V^{5+} e V^{4+} , na proliferação celular. Com o aumento da concentração de V_2O_5 , a presença desses íons de alta valência se torna mais proeminente. Esses íons têm a capacidade de interferir em processos celulares críticos, como a regulação do ciclo celular e a indução de apoptose (morte celular programada). A apoptose é um processo regulado pela concentração e estado de oxidação do vanádio, e a presença de V^{5+}/V^{4+} pode promover a ativação de vias apoptóticas, resultando em uma redução na viabilidade celular [43,260–262].

Os resultados demonstraram que amostras de vidro borofosfato sintetizadas com substituição de até 1% em mol de V_2O_5 , a BPSrK-V1, atendem o mínimo de

viabilidade celular. A amostra BPSrK-V0,5 apresentou uma viabilidade celular acima de 70% até a concentração de 1000 $\mu\text{g/ml}$. Já a amostra BPSrK-V1 manteve uma viabilidade acima de 70% até a concentração de 750 $\mu\text{g/ml}$. Desse modo, as amostras com até 1% em mol de V_2O_5 podem ser candidatas a serem utilizadas no campo de regeneração tecidual. Portanto, os ensaios de bioatividade foram conduzidos apenas para as amostras BPSrK-V0, BPSrK-V0,25, BPSrK-V0,5 e BPSrK-V1.

5.2 Medidas de pH

Uma propriedade intrínseca dos vidros bioativos é a capacidade de liberar íons constituintes no meio em que se encontram e continuar essa liberação ao longo do processo de dissolução [27,43,139]. O pH é um parâmetro importante para avaliar a degradação de biomateriais vítreos, pois indica o aumento/diminuição da acidez ou alcalinidade da solução em contato com o material, evidenciando a ocorrência de interações iônicas entre o vidro e o meio aquoso (neste caso, a solução SBF). A Figura 33 apresenta as variações de pH ao longo dos 28 dias imersão para as soluções SBF contendo as amostras vítreas BPSrK-V0, BPSrK-V0,25, BPSrK-V0,5 e BPSrK-V1 durante os testes *in vitro*.

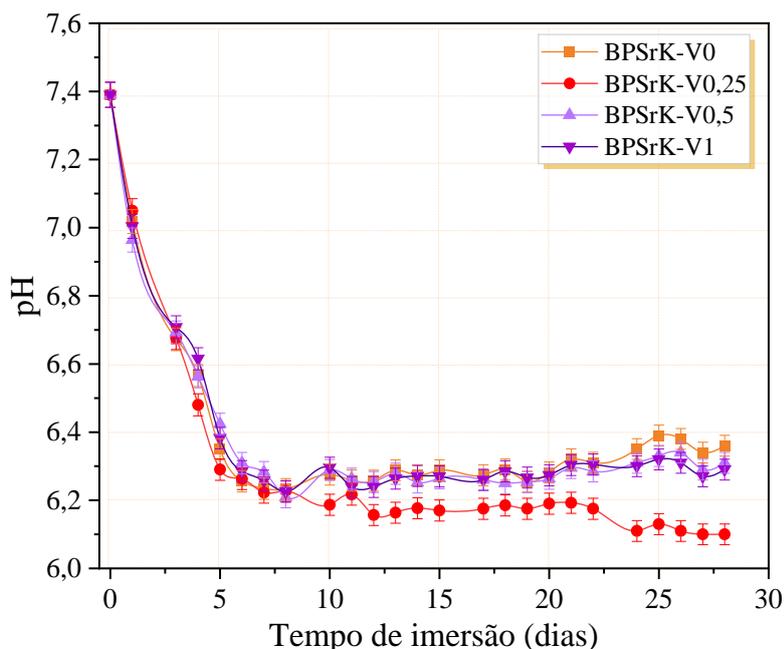


Figura 33. Valores de pH das soluções SBF contendo as amostras BPSrK-V0, BPSrK-V0,25, BPSrK-V0,5 e BPSrK-V1, em função do tempo de imersão. **Fonte:** De autoria própria (2025).

Após o primeiro dia de imersão, o valor do pH diminuiu consideravelmente para todas as soluções contendo as amostras. Embora tenham ocorrido pequenas

oscilações nas medidas, até o quinto e sexto dia, a tendência decrescente do pH permaneceu. A partir do sétimo dia, observou-se que a solução continuava a reagir, mas buscava manter em equilíbrio as espécies iônicas.

A partir do décimo dia de imersão, as amostras BPSrK-V0, BPSrK-V0,5 e BPSrK-V1 apresentaram valores de pH estáveis dentro da margem de erro, sem variações significativas, com valores médios de 6,30. Essa tendência se manteve até o final do período de imersão, no 28º dia. Essa estabilidade do pH indica que a degradação do material nessas amostras atingiu um estado estacionário, com a taxa de liberação de íons se equilibrando com a capacidade tampão da solução SBF. Em contrapartida, a amostra BPSrK-V0,25 exibiu uma maior diminuição no valor do pH da solução ao longo dos períodos de imersão, variando de 7,4 para 6,1.

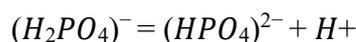
Analisando o percentual de decréscimo do pH das soluções contendo as amostras após 28 dias de imersão, para a amostra BPSrK-V0 foi observada uma variação de 14,05% em relação ao valor inicial de pH; a amostra BPSrK-V0,25 exibiu variação correspondente a 17,57%; a amostra BPSrK-V0,5 exibiu variação aproximada de 14,73% em relação ao valor do pH de partida e, por fim, a amostra BPSrK-V1 exibiu o percentual de decréscimo igual a 15,00% do valor inicial.

O comportamento da amostra BPSrK-V0,25 pode ter relação com a sua menor densidade e menor valor de N_4 , que aumentam a taxa de hidratação (absorção de água) e favorecem a diminuição do pH devido às espécies ácidas provenientes da dissolução de cátions de fósforo e boro liberados pela quebra de ligações P–O–P e B–O–B [87,185]. Uma maior presença de unidades BO_3 , como nesse caso da amostra BPSrK-V0,25, resulta em uma rede menos conectada, o que aumenta seu nível de reatividade. Isso contribui para uma menor durabilidade química e uma taxa de dissolução mais rápida [263]. Os valores de pH para as amostras BPSrK-V0, BPSrK-V0,5 e BPSrK-V1 apresentaram valores superiores aos da amostra BPSrK-V0,25, o que pode ser um reflexo da diminuição das unidades BO_3 , conforme evidenciado pelos valores de N_4 . Nessas amostras, a liberação iônica ocorreu de forma mais gradual devido à maior estabilidade química, o que fez com que os cátions se neutralizassem de forma mais acentuada com os ânions fosfato do vidro [87].

Para entender a curva de pH e as oscilações ao longo do tempo de imersão, é importante salientar que as reações entre o vidro e o SBF podem produzir ácido bórico e ácido fosfórico (que liberam íons H^+), além de hidróxidos alcalinos e alcalino-terrosos (que liberam íons OH^-), que se decompõem gradualmente ao longo do tempo

[39,87]. As concentrações relativas e as constantes de dissociação ácida (pKa) determinam o pH da solução [163,264]. Uma constante de dissociação menor indica um ácido ou base mais forte. O ácido bórico, com um pKa de 9,27, é muito mais fraco como ácido em comparação com o ácido fosfórico, que tem um pKa₁ de 2,16. Essa diferença explica por que os vidros ricos em fosfatos produzem soluções mais ácidas ao serem dissolvidos em água do que os vidros ricos em boratos [75,87,144].

Observando a Figura 23, a diminuição de todos os valores de pH em relação ao valor inicial pode ser explicada pela força dos ácidos formados. Considerando os valores médios de pH final da solução, que estavam entre 6,2 e 6,3, eles se aproximam da segunda constante de dissociação do ácido fosfórico [87], sugerindo que esta solução pode ser influenciada pela seguinte reação tampão.



Freudenberger *et al.* (2023), em um estudo sistemático do efeito da razão B/P nas taxas de dissolução de vidros borofosfato, constataram que vidros com uma maior proporção de ligações B-Ø-P (Ø representando oxigênio ligado) têm taxas de dissolução mais baixas. Eles afirmaram que a incorporação de unidades tetraédricas B_4^4P (em que o B está ligado a quatro oxigênios, que por sua vez estão ligados ao fósforo) melhora a estabilidade química dos vidros em SBF [87].

Com os dados dos espectros Raman e FTIR (vide Figura 26 e 29), foi possível observar que a adição de V_2O_5 nas amostras vítreas provocou alterações nas unidades B-Ø-P, contribuindo para a formação de unidades tetracoordenadas de boro. Isso resultou em uma maior estabilidade química das amostras.

5.3 Análise visual das amostras após imersão em SBF em cada período

Embora não seja possível constatar a formação de fases de fosfato de cálcio apenas pela observação a olho nu (sendo necessário o uso de técnicas de caracterização do material pós imersão para confirmação, como análise DRX e FTIR), uma observação importante sobre as amostras após a imersão é a visível formação de camadas brancas e aglomerados sobre a superfície do vidro. Além das camadas brancas, com o auxílio de um microscópio óptico foi possível observar que, com o aumento do tempo de imersão, houve o surgimento aglomerados de partículas. Segundo alguns autores, a formação de fosfato de cálcio amorfo e sua subsequente transição para apatitas cristalinas resultam na formação de aglomerados, os quais podem ser observados por microscopia óptica [265–

267]. Na Figura 34, é possível observar o estado final das amostras BPSrK-V0, BPSrK-V0,25, BPSrK-V0,5 e BPSrK-V1, após cada período de imersão.

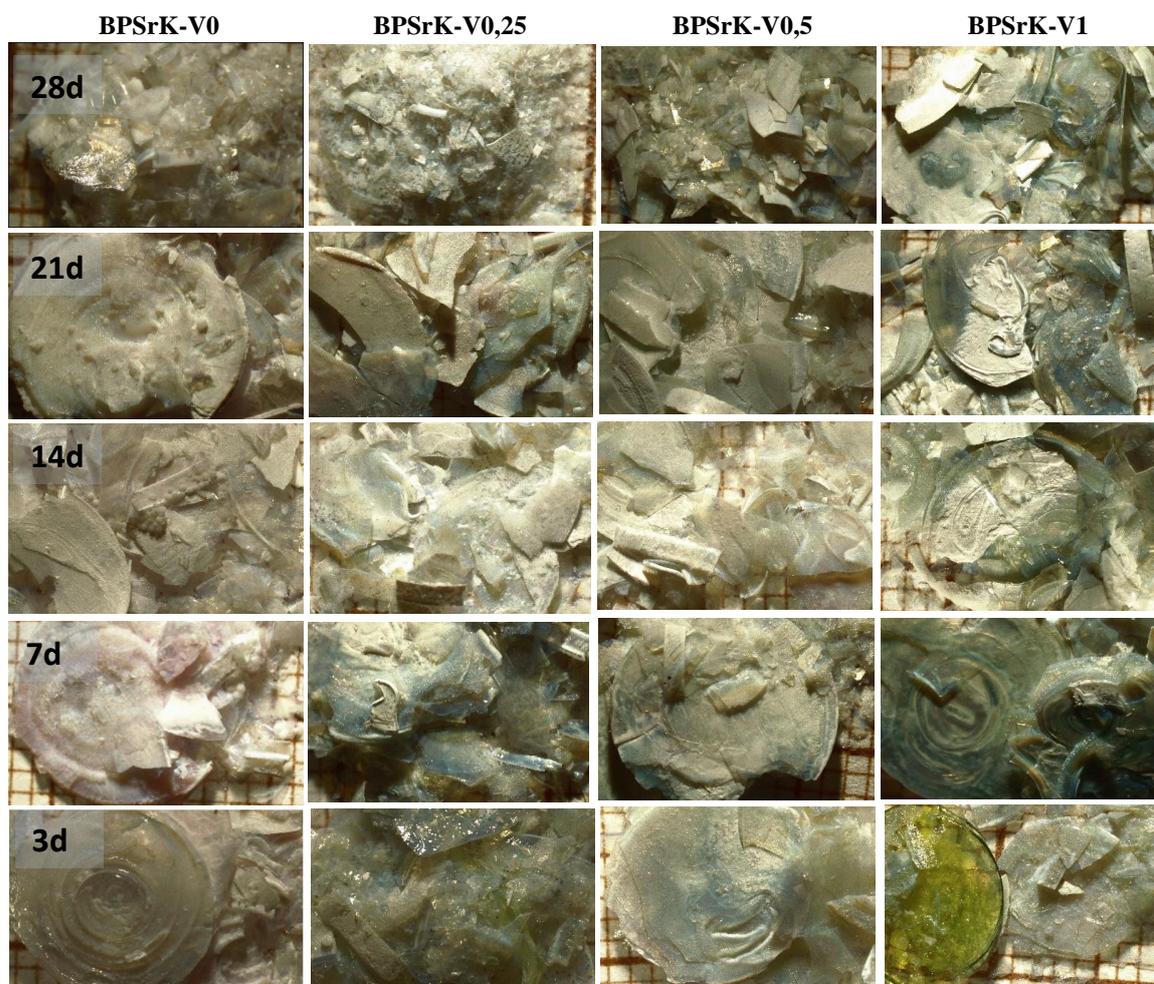


Figura 34. Aspecto visual das amostras após imersão em SBF durante os períodos de: 3 dias (3d), 7 dias (7d), 14 dias (14d), 21 dias (21d) e 28 dias (28d), com magnificação de 10x. Identificação das amostras da esquerda para a direita da figura: BPSrK-V0, BPSrKV0,25, BPSrK-V0,5 e BPSrK-V1. **Fonte:** De autoria própria (2025).

Após cada período de imersão, todas as amostras apresentaram alterações visíveis a olho nu, como o surgimento de uma camada superficial sobre o vidro. Além disso, algumas amostras apresentaram degradação completa do material vítreo após a imersão, se depositando completamente ao fundo dos tubos de *falcon*. As amostras perderam as características iniciais, como cor e formato, demonstrando a ocorrência de trocas iônicas no sistema, que promoveram a dissolução, que será melhor discutida na seção seguinte.

A fim de investigar com maior precisão as características das camadas superficiais e a ocorrência de aglomerados, as amostras BPSrK-V0 e BPSrK-V0,25 foram

analisadas por microscopia a partir do terceiro dia de imersão. Utilizando uma magnificação de 50x, foi possível observar a formação de aglomerados na superfície dessas amostras. A Figura 35 apresenta as imagens obtidas, evidenciando a presença dessas estruturas sobre a superfície das amostras BPSrK-V0 e BPSrK-0,25 no terceiro dia de imersão.

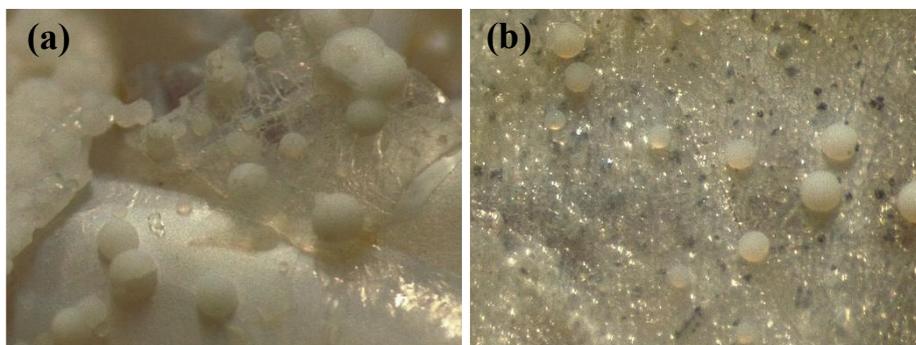


Figura 35. Estrutura de aglomerados sobre a superfície das amostras (a) BPSrK-V0 e (b) BPSrK-V0,25 com magnificação de 50x. **Fonte:** De autoria própria (2025).

5.4 Perda de massa em solução SBF

Quando vidros bioativos são imersos em solução SBF, as interações iônicas entre a superfície do vidro bioativo e as espécies iônicas da solução ocasionam a precipitação de diferentes fases cristalinas em solução SBF, entre elas os fosfatos de cálcio. Esses processos resultam em variações de massa da amostra imersa. Neste estudo, a perda ou ganho de massa ao longo do tempo de imersão foi medida para avaliar tanto a taxa quanto a extensão do processo de conversão, além da solubilidade das amostras em SBF [40]. A perda de massa percentual das amostras, em função do tempo de imersão, pode ser visualizada na Figura 36.

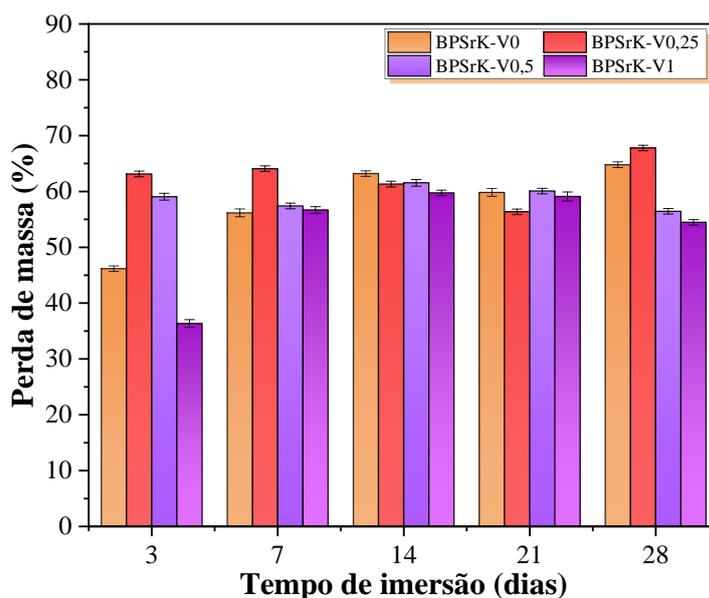


Figura 36. Variação de massa (%) das amostras BPSrK-V0,25, BPSrK-V0,5, BPSrK-V1, em solução SBF, ao longo do tempo de imersão. **Fonte:** De autoria própria (2025).

Conforme pode ser observado na Figura 36, aos 3 dias de imersão em SBF, a amostra BPSrK-V0 apresentou uma perda de massa correspondente a 46,1% em relação à massa inicial. Aos 7 dias de imersão, o valor registrado foi de 56,1%. Aos 14 dias, a perda de massa foi de 63,1%, diminuindo para 59,8% no 21º dia. No 28º dia, a perda de massa foi de 65,7%.

A amostra BPSrK-V0,25, apresentou uma perda de massa de 63,1% aos 3 dias e 64,0% aos 7 dias de imersão. No 14º dia, a perda de massa foi de 61,3%, diminuindo para 56,3% no 21º dia e voltando a aumentar para 67,7% no 28º dia. Esses resultados sugerem que a amostra apresentou alta degradabilidade, mostrando tendência consistente de perda de massa ao longo dos diferentes períodos de imersão.

Para a amostra BPSrK-V0,5, observou-se uma perda de massa de 59,0% aos 3 dias em relação à massa inicial, seguida por uma perda de 57,3% aos 7 dias de imersão. No 14º dia, a perda de massa foi de 61,5%, diminuindo para 60,0% no 21º dia. No 28º dia, a perda de massa foi de 56,4%. Desde os 3 dias de imersão, a amostra apresentou uma perda de massa que se manteve estável ao longo dos períodos.

Por fim, para a amostra BPSrK-V1, foram observadas as seguintes perdas de massa ao longo dos períodos de imersão: 36,3% aos 3 dias, 56,6% aos 7 dias, 59,7% aos 14 dias, 59,0% aos 21 dias e 54,4% aos 28 dias. Esta amostra apresentou, de modo geral,

os menores valores de perda de massa. Além disso, observações visuais mostraram que em todos os períodos, a amostra apresentou pelo menos pequenas regiões com características iniciais (como cor) após o fim da imersão, mostrando sua resistência quanto à degradação em SBF.

Observando os valores de densidade e volume molar para a amostra BPSrK-V0,25, foi visto que esta apresentou menores valores de densidade e maior volume molar. Isso significa que, possivelmente, há uma menor densidade de ligações químicas por unidade de volume. Essa característica pode resultar em uma maior área superficial disponível para interações com o SBF, o que pode resultar no aumento da taxa de degradação do material [88]. Além disso, ao analisar o número de átomos de boro tetracoordenados, foi observado que a amostra BPSrK-V0,25 apresentou os menores valores, indicando que sua estrutura vítrea era menos densa e menos conectada em comparação com as outras amostras. Essa estrutura menos densa e menos conectada resultou em uma maior perda de massa devido à facilidade de hidratação da estrutura.

Observando a variação de massa ao longo dos 28 dias de imersão, as amostras BPSrK-V0,5 e BPSrK-V1 apresentaram menores valores de perda de massa em comparação com a amostra BPSrK-V0. A adição de óxidos de metais de transição geralmente altera propriedades dos vidros, como aumento da densidade ou maior estabilidade da rede [37,39,246,268]. No entanto, esses efeitos não seguem um comportamento linear com o aumento da concentração, conforme relatado por Wing *et al.* (2004) em relação às variações nas propriedades com diferentes concentrações de V_2O_5 [113]. Portanto, a diferença observada entre essas duas amostras, não observada na amostra BPSrK-V0,25, pode estar correlacionada com a presença dos íons V^{4+}/V^{5+} na estrutura vítrea, o que altera a coordenação estrutural [269]. Pelos dados de UV-Vis, se observou que na amostra BPSrK-V0,25 apresentou menor área relativa à absorção dos íons V^{4+} , assim, uma maior presença de VO_4/VO_5 em vez de apenas $(VO)^{2+}$, favoreceu um menor empacotamento (maior volume molar), uma vez que as ligações $V=O$ são mais curtas do que as ligações $V-O$ em VO_4/VO_5 [117,195,218,250].

Outro fato que explica o comportamento mais estável dos vidros BPSrK-V0,5 e BPSrK-V1 é a alta força de campo do íon V^{4+} (sendo que V^{5+} apresenta semelhança com P^{5+}), o que sugere que esses íons estão localizados nas regiões ricas em modificadores e oxigênios não ligados (NBO), conforme a teoria modificada de rede aleatória (do inglês *modified random network theory*) [52,270].

Embora os íons V^{5+} e V^{4+} tenham um raio iônico maior de Shannon² (0,355 Å e 0,68 Å, respectivamente), em comparação com o íon P^{5+} (0,212 Å), o vanádio no estado +4 possui uma carga positiva menor em relação ao seu tamanho iônico, resultando em uma atração mais forte pelos elétrons ao seu redor. Por outro lado, o fósforo no estado +5, apesar de ter uma valência mais alta, não possui uma força de campo tão intensa quanto o vanádio no estado +4, devido à sua configuração eletrônica e tamanho iônico [271]. Isso contribui para uma maior durabilidade química, uma vez que os íons V^{4+} aumentam a força de ligação das regiões ricas em modificadores [272] .

5.5 Difractometria de Raios X (DRX)

Os difratogramas de DRX das amostras BPSrK-V0, BPSrK-V0,25, BPSrK-V0,5 e BPSrK-V1, antes e após a imersão em SBF, estão apresentados nas Figuras 37, 38, 39 e 40, juntamente com os padrões de DRX das fases octafosfato de cálcio (OCP, ICSD #65347 [273]) e hidroxiapatita (HAp, ICSD #26204 [274]) para comparação das posições e intensidades dos picos nos difratogramas das amostras.

A Figura 37 apresenta os difratogramas de DRX da amostra BPSrK-V0, antes e após imersão em SBF para todos os períodos avaliados.

² O raio iônico é uma característica física essencial para prever e modelar estruturas e propriedades de materiais. A referência mais utilizada para raios iônicos é a tabela de Shannon, estabelecida em 1976, que inclui a configuração iônica composta pelo elemento, estado de oxidação e número de coordenação (CN) [310,311].

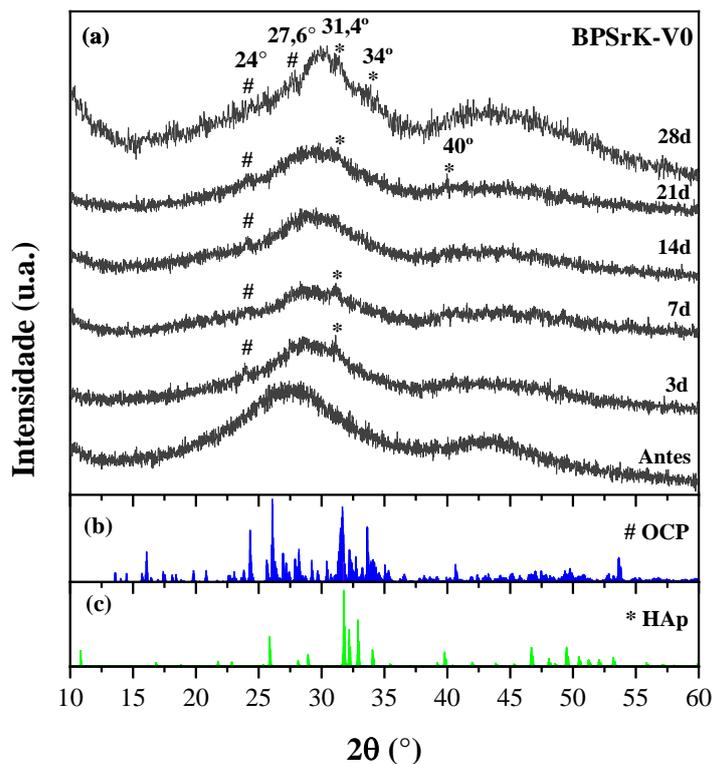


Figura 37. (a) Difratomogramas de raios X da amostra BPSrK-V0, antes e após imersão em SBF, contendo os padrões ICSD das fases cristalinas (b) octafosfato de cálcio (OCP, ICSD #65347) e (c) hidroxiapatita (HAp, ICSD #26204). **Fonte:** De autoria própria (2025).

Observando os difratogramas de DRX após imersão em SBF obtidos para a amostra BPSrK-V0 (Figura 37), é possível observar a formação de picos nos ângulos de difração (2θ) $\sim 24^\circ$, $27,6^\circ$, $31,4^\circ$, 34° e 40° , atribuídos à presença das fases de OCP e de HAp. Algumas dessas posições se repetem nos dias subsequentes, como $\sim 24^\circ$ (2θ), característico de OCP, presente em todos os períodos de imersão. Nessa mesma fase, ocorreu um pico em $27,6^\circ$ (2θ) após 28 dias de imersão. As posições correspondentes à HAp ocorreram em $31,4^\circ$ (2θ), embora não tenha sido possível observar essa difração após 14 dias de imersão. Já a posição de 34° (2θ), foi observada em 28 dias, e 40° (2θ) em 21 dias de imersão. A presença de outras fases de CaP, como OCP e ACP, pode influenciar a formação de hidroxiapatita, uma vez que essas fases são relatadas como intermediárias na formação de apatitas cristalinas [275]. A formação de ACP pode afetar a intensidade dos picos observados na difração de raios X por possuir estrutura amorfa [89,90,276].

A Figura 38 apresenta os difratogramas de DRX obtidos, após imersão em SBF, para a amostra BPSrK-V0,25 para todos os períodos avaliados.

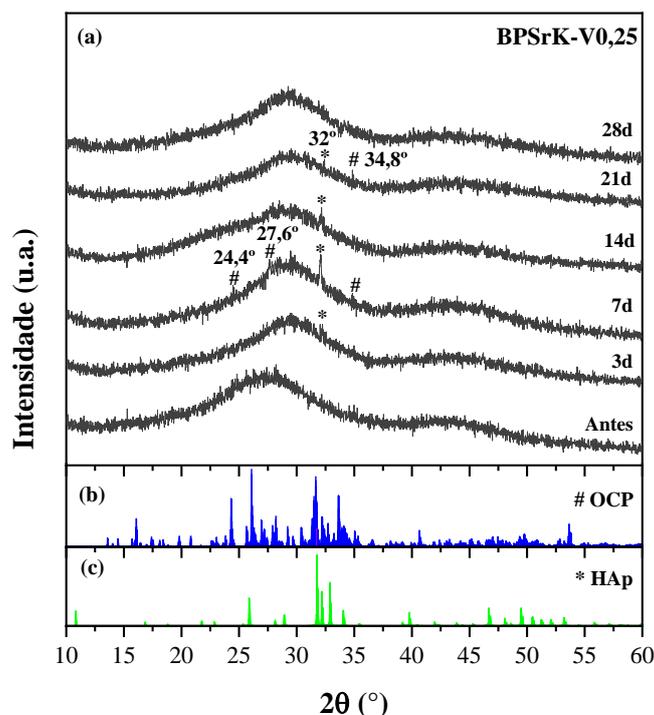


Figura 38.(a) Difratogramas de raios X da amostra BPSrKV0,25, antes e após imersão em SBF, contendo os padrões ICSD das fases cristalinas (b) octafosfato de cálcio (OCP, ICSD #65347) e (c) hidroxiapatita (HAp, ICSD #26204). **Fonte:** De autoria própria (2025).

Nos difratogramas, são observados picos nas posições $24,4^\circ$, $27,6^\circ$, 32° e $34,8^\circ$ (2θ). Após 3 dias de imersão, surge um pico de baixa intensidade que permanece na mesma posição até o período de 21 dias, possivelmente característico de HAp. Com 7 dias de imersão, outros picos surgem nas posições $24,4^\circ$, $27,6^\circ$ e $34,8^\circ$ (2θ), possivelmente associados a fases de OCP, que voltam a precipitar na posição $34,8^\circ$ (2θ) após 21 dias. O pico centrado em 32° (2θ) é mais intenso e estreito no sétimo dia de imersão, indicando a presença de fases cristalinas de apatitas. Esse pico também aparece após 14 dias de imersão, mas com menor intensidade, o que sugere a dissolução das fases cristalinas em fases amorfas [90].

A estabilidade das fases cristalinas formadas diminuiu ao longo dos períodos de imersão, pois, aos 21 dias, é possível notar apenas dois picos de baixa intensidade em 32° e $34,8^\circ$ (2θ). No período de 28 dias de imersão, não foi observada a precipitação de fases cristalinas. Isso pode estar relacionado ao valor do pH da solução SBF na qual as amostras estavam imersas, uma vez que, conforme mostrado na Figura 34, as medidas de pH para a amostra BPSrK-V0,25 apresentaram os menores valores, contribuindo para a dissolução da apatita em ACP [90,277].

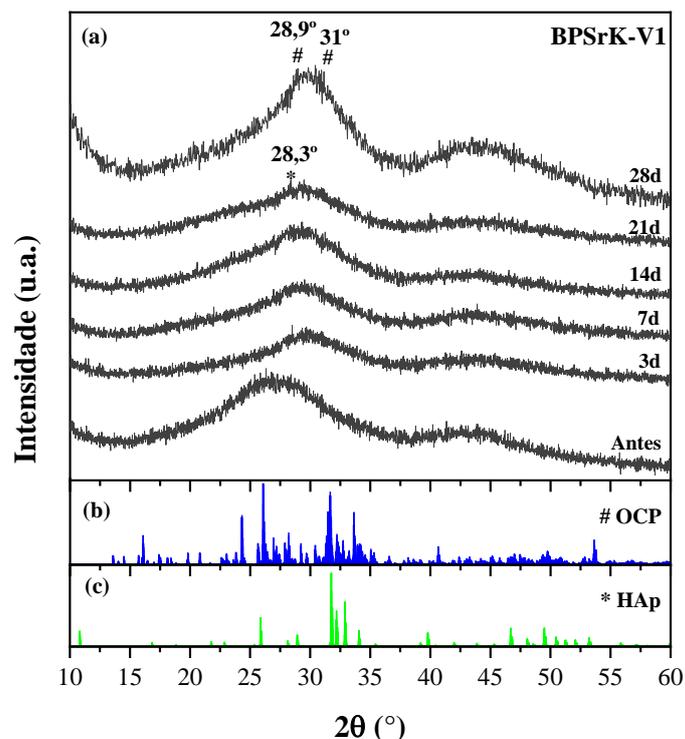


Figura 40. (a) Difratoograma de raios X da amostra BPSrK-V1, após imersão em SBF, contendo os padrões ICSD das fases cristalinas (b) octafosfato de cálcio (OCP, ICSD #65347) e (c) hidroxiapatita (HAp, ICSD #26204). **Fonte:** De autoria própria (2025).

A amostra BPSrK-V1 apresentou indícios de formação de picos nas posições 28,3°, 28,9° e 31° (2θ). Aos 21 dias de imersão, foi observado um pico em 28,3° (2θ), possivelmente correspondente a HAp. Após 28 dias, ocorreram picos nas posições 28,9° e 31° (2θ), possivelmente associados à fase de OCP. Assim como na amostra BPSrK-V0,5, a precipitação de apatitas cristalinas diminuiu, o que pode ter relação sobre a resistência química dessas amostras com o aumento do teor de V_2O_5 .

Para vidros bioativos que reagem em uma solução de fosfato, nesse caso o SBF, o ACP se forma primeiro na superfície do vidro e, à medida que o tempo de reação aumenta, o ACP se transforma em OCP, e em seguida se converte em hidroxiapatita cristalina. O ACP um precursor da hidroxiapatita, e a taxa de transição de ACP para HAp aumenta à medida que o pH diminui em um faixa de 12 até 6 [278], e como foi observado na seção de medidas de pH, houve variações de 7,35 até 6,1 nas soluções de SBF em que as amostras estavam imersas. Vale notar que a razão cálcio/fósforo (Ca/P) na HAp é maior (Ca/P = 1,67) do que na ACP, que é de aproximadamente 1,5 [3,279].

As amostras BPSrK-V0, BPSrK-V0,25, BPSrK-V0,5 e BPSrK-V1 não contêm cálcio em sua composição, assim, à medida que o vidro se dissolveu, foram

liberados B, Sr, K, P e V na solução, e o processo de nucleação para formação dos compostos de fosfato de cálcio, se dão a partir do cálcio presente no SBF. Assim, o fósforo reage com o cálcio para formar continuamente uma camada de fosfato de cálcio amorfo. A camada cresce à medida que o vidro continua a se dissolver e mais ACP precipita, como foi observado na Figura 35 da seção Análise visual das amostras após imersão em SBF em cada período, em que uma camada branca se forma na superfície das amostras. A sobreposição de mais camadas de ACP indicam que quando Ca e P são liberados, as concentrações excedem o limite de solubilidade local, o que leva à precipitação de uma camada fina na superfície do vidro [75,87,173,175].

Ao observar os valores de perda de massa, verificou-se que, a partir do terceiro dia, para todas as amostras, ocorreu uma dissolução dos íons provenientes do vidro, acima de 30% (considerando a amostra BPSrK-V1). Quando cerca de 30% do vidro foi dissolvido, a cinética de liberação mudou para um processo controlado por difusão. Neste ponto, a camada de ACP atingiu uma espessura crítica que começou a contribuir para a difusão. Com os valores variados de perda de massa para todas as amostras, notou-se que apresentaram processos diferentes de dissolução e precipitação de fases de fosfato de cálcio, o que pode ser visualizado ao longo dos difratogramas pela diminuição na intensidade de picos ou pela amorfização dos halos.

Razões mais baixas de Ca/P na solução criam uma condição mais favorável para a formação de HAp. Uma menor concentração de $[Ca^{2+}]$ na solução favorece a dissolução de ACP. Observando a baixa intensidade, largura dos difratogramas e a ausência de picos característicos em alguns períodos de imersão, notou-se que o cálcio disponível para precipitação não foi suficiente para todos os íons fosfato disponíveis. Assim, uma alta concentração de fosfato na solução levou a uma maior precipitação de cálcio como ACP, reduzindo a concentração de $[Ca^{2+}]$ [280–282].

Vidros contendo CaO em sua composição tendem a liberar mais íons Ca^{2+} na solução quando imersos em SBF. No entanto, a degradação do vidro ocorre de forma mais lenta. Em contrapartida, um sistema sem cálcio, como no caso do vidro BPSrK-V0, apresentou uma taxa de degradação com perda de massa acentuada já após 3 dias de imersão. A adição de V_2O_5 nesse sistema contribui para a redução das taxas de dissolução.

No entanto, a estabilidade da rede com 0,5 e 1 mol% de V_2O_5 desequilibrou a liberação de íons, contribuindo para a razão $Ca/P = 1,5$ [38,185,262]. Adicionalmente, a estabilização da camada de ACP por maior presença de cátions como V^{5+} sugeriu que

vidro com uma razão V/P mais baixa terão maior probabilidade de se converter em HAp.

De acordo com Du *et al.* (2017), em alguns sistemas vítreos, como nos boratos, uma rede menos densa favorece menor conectividade, como menores valores de N_4 , o que pode aumentar a bioatividade do material. Nesse contexto, a amostra com 0,25% em mol de V_2O_5 foi a que apresentou menor densidade e menores valores de N_4 , e nas análises dos difratogramas, apresentou o pico cristalino mais intenso e mais estreito, em 7 dias de imersão [63,211].

Na Figura 41 será possível observar os difratogramas de DRX após a imersão de 7 dias, para as amostras BPSrK-V0, BPSrK-V0,25, BPSrK-V0,5 e BPSrK-V1.

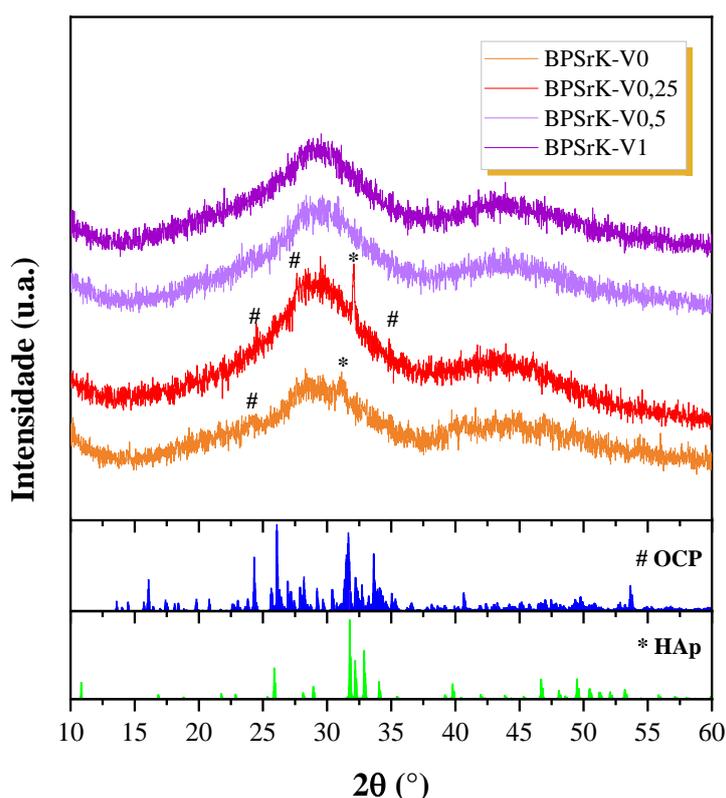


Figura 41. Difratogramas de DRX das amostras nas amostras BPSrK-V0, BPSrK-V0,25, BPSrK-V0,5 e BPSrK-V1 após 7 dias de imersão em SBF. **Fonte:** De autoria própria (2025).

Ao analisar a Figura 41, é possível observar que, após 7 dias de imersão, as amostras BPSrK-V0 e BPSrK-V0,25 apresentaram a precipitação de fases cristalinas, como OCP e HAp. A maior resistência à taxa de dissolução das amostras BPSrK-V0,5 e BPSrK-V1 durante o período de imersão mencionado dificultou o aumento da razão Ca/P na superfície vítrea, necessária para a formação de fases cristalinas. No entanto, ao observar o DRX dessas amostras em períodos de imersão mais longos, verificou-se a precipitação de pelo menos uma fase cristalina.

Foi observado que, em todas as amostras após a imersão, ocorreram mudanças na posição do halo, no qual para os difratogramas de natureza amorfa, ocorrem o deslocamento para as regiões de $2\theta = 30$ e $2\theta = 45$, e como afirma Kobayashi *et al.*, é característico de ACP [283]. Por fim, esses dados são indicativos de bioatividade, pois evidenciam a formação de diferentes fases de fosfato de cálcio, tanto amorfas quanto cristalinas.

5.6 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Para complementar os dados estruturais obtidos na análise DRX após imersão em SBF, foram avaliadas as mudanças na composição da superfície do vidro em função do tempo de imersão em SBF, por meio do FTIR, comparando com as estruturas antes da imersão.

Os espectros de FTIR da camada superficial das fatias da amostra BPSrK-V0, após imersão em SBF por 3, 7, 14, 21 e 28 dias, assim como o espectro do vidro não imerso para comparação, estão apresentados na Figura 42.

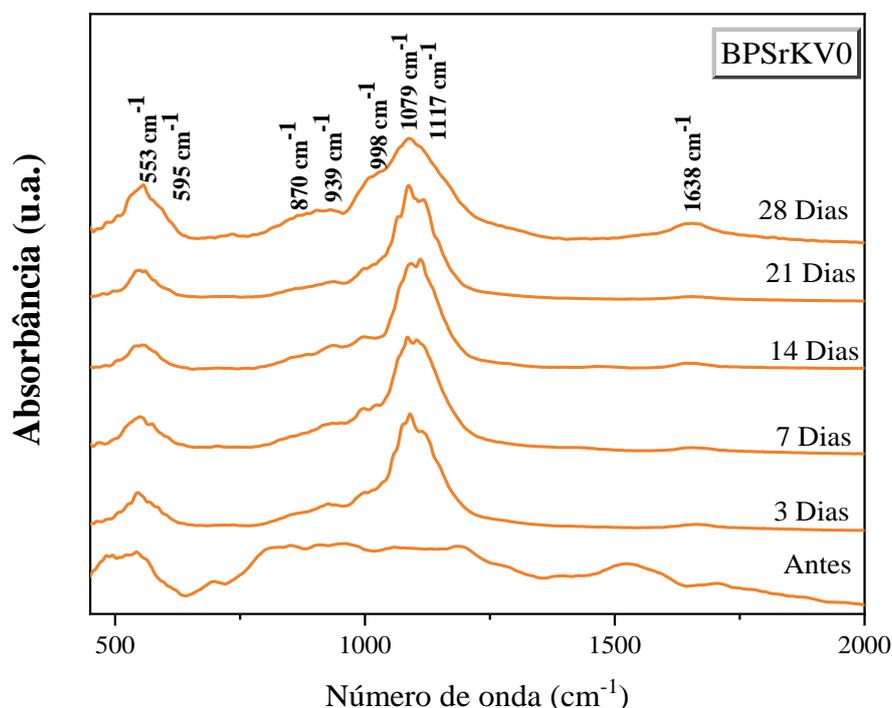


Figura 42. Espectros FTIR da amostra BPSrK-V0 para todos os tempos de imersão em SBF. **Fonte:** De autoria própria (2025).

Nos espectros vibracionais após a imersão do vidro BPSrK-V0, é possível observar bandas nas posições de número de onda em aproximadamente 553,

595, 870, 939, 1117, 998, 1079 e 1638 cm^{-1} . As atribuições das bandas estão presentes na Tabela 11, com seus respectivos números de onda e modos vibracionais associados.

Tabela 11. Atribuições dos espectros FTIR das amostras após imersão em SBF.

Região de absorção (cm^{-1})	Atribuição	Referência
520 – 600	Modos vibracionais do tipo <i>bending</i> dos íons PO_4^{3-} ;	[15,284–286]
870 – 998	Modo vibracional do grupo HPO_4^{2-} e modo vibracional de íons PO_4 em apatitas.	[286,287]
1070 –1117	Vibrações do tipo <i>stretching</i> de ligações P–O das ligações O–P–O em grupos PO_4 .	[181]
1650	Grupos OH.	[276,285,286]

Fonte: Elaboração própria (2025).

Os modos vibracionais apresentados estão presentes em pelo menos um dos períodos de imersão avaliados, mostrando diferenças quando comparados com o espectro da amostra antes da imersão. Isso é resultado de alterações na estrutura do vidro que ocorreram devido às trocas iônicas com o SBF. Conforme visualizado pelos difratogramas exibidos na seção anterior, na amostra BPSrK-V0 ocorreu a precipitação, em todos os tempos de imersão, de fases cristalinas (OCP e HAp) e amorfas de apatitas. Assim, é possível atribuir as bandas divididas em 553 e 595 cm^{-1} às vibrações de flexão P–O no tetraedro PO_4^{3-} . Um único pico nessa região (570 cm^{-1}) sugere a presença de fosfato amorfo de cálcio ou formas não apatíticas, geralmente indicativas de precursores da hidroxiapatita. Vale destacar que os grupos apatíticos PO_4^{3-} apresentam bandas características divididas características em ~ 560 e 600 cm^{-1} , com um terceiro sinal em $\sim 575 \text{ cm}^{-1}$ observado em cristalitos de pequeno tamanho. Isso está em concordância com os picos de baixa intensidade obtidos no DRX [15,284–286].

O pequeno ombro em $\sim 870 \text{ cm}^{-1}$, que é mais evidente no período de sétimo dia de imersão, sobreposto à banda de 917 cm^{-1} , pode ser atribuído à presença de apatitas contendo íons HPO_4^{2-} , devido às vibrações de alongamento da ligação P–OH [286,287]. A banda mais intensa, centrada em 1079 cm^{-1} , é atribuída ao estiramento assimétrico das ligações O–P–O em grupos fosfato [181]. Ademais, a banda centralizada em $\sim 1638 \text{ cm}^{-1}$ é atribuída às vibrações da ligação O–H, e que se tornaram mais evidentes ao longo dos períodos de imersão [276,285,286].

No material vítreo BPSrK-V0, ao longo dos períodos de imersão, observou-se uma diminuição na definição e intensidade de algumas bandas, além de uma maior sobreposição entre elas. As bandas no intervalo de 520 a 600 cm^{-1} , indicadoras de apatitas cristalinas, como OCP e HAp, inicialmente apresentam pequenos ombros que as diferenciam. No entanto, após 21 dias de imersão, essas bandas se fundem cada vez mais, aparecendo como uma única banda. Portanto, embora todos os difratogramas (Figura 37) tenham exibido picos de fases cristalinas de apatitas, a baixa intensidade e as mudanças nas posições dos halos sugerem a presença de fases tanto amorfas quanto cristalinas, com o decorrer das imersões, confirmadas aqui pelos modos vibracionais. Adicionalmente, as bandas entre 980 e 1100 cm^{-1} , se tornam mais evidentes com a evolução das imersões, devido cada vez mais mudanças estruturais sobre a superfície do vidro, indicando a conversão de novas fases de fosfato de cálcio [277].

Os espectros de FTIR para a amostra BPSrK-V0,25 após a imersão, podem ser observados nas Figuras 43.

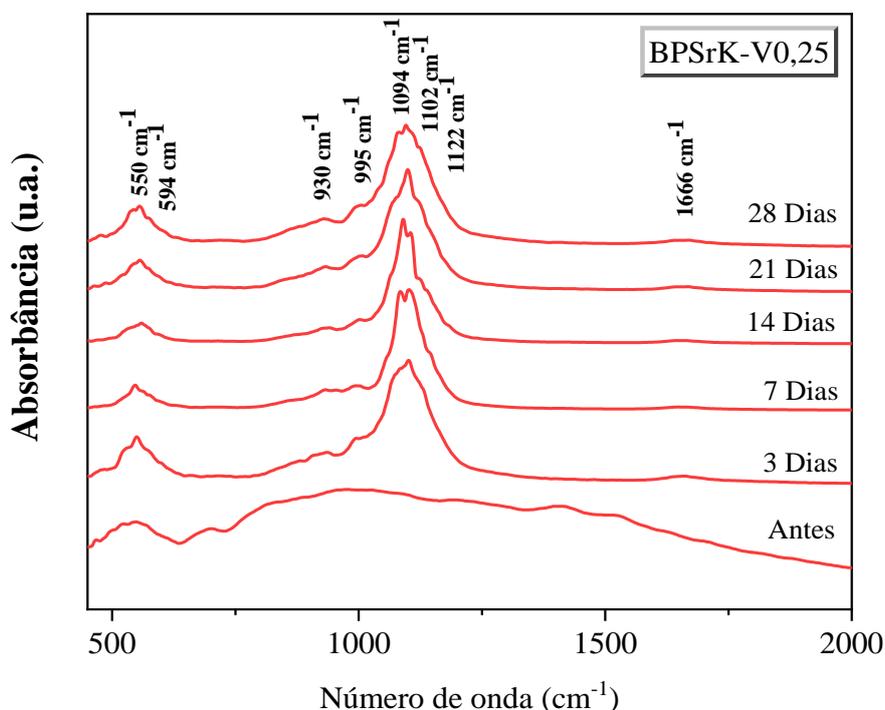


Figura 43. Espectros FTIR da amostra BPSrK-V0,25 para todos os tempos de imersão em SBF. **Fonte:** De autoria própria (2025).

Os espectros da amostra BPSrK-V0,25, assim como os anteriores, apresentaram diferenças significativas em relação ao espectro antes da imersão, com os

modos vibracionais centrados em regiões semelhantes. Conforme foi observado nos difratogramas para essa amostra, nos primeiros três dias de imersão em SBF, ocorreu a precipitação de HAp com baixo grau de cristalinidade. No entanto, ao sétimo dia, apresentou uma fase cristalina mais estável, e que nos períodos seguintes, se dissolveu em outras fases menos estáveis, ao ponto de restar apenas perfil amorfo.

Desse modo, as vibrações de 550 e 594 cm^{-1} são atribuídos aos modos vibracionais dos fosfatos, característicos de OCP e HAp, até o período de 21 dias, que apresentaram flutuações na intensidade. O pico intenso em ~ 1094 , 1102 e 1122 cm^{-1} é resultado do estiramento assimétrico da ligação P–O, indicando a presença de apatita cristalina, devido grupos fosfatos [288]. Aproximadamente em 930-995 cm^{-1} , esse modo de estiramento, não degenerado, representa a vibração de estiramento da ligação P–O nos grupos PO_4^{3-} [90,276]. O espectro referente aos 28 dias de imersão apresenta uma base mais larga na região de ~ 1094 cm^{-1} em comparação com os demais períodos. Essa característica pode estar relacionada à maior presença de grupos de ACP [90]. Os espectros de FTIR para a amostra BPSrK-V0,5 está exibido na Figura 44.

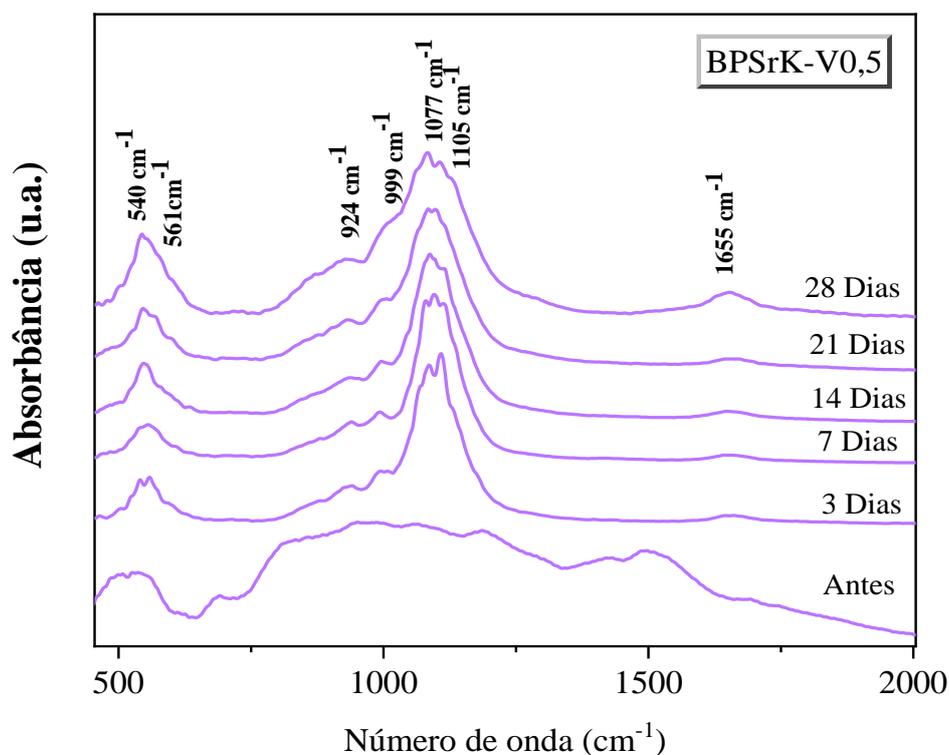


Figura 44. Espectros FTIR da amostra BPSrK-V0,5 para todos os tempos de imersão em SBF. **Fonte:** De autoria própria (2025).

A atribuição dos grupos atômicos nos espectros de FTIR segue similar aos resultados já apresentados, apresentando aumento de intensidade das bandas em 540 e 1655 cm^{-1} ao longo dos períodos de imersão. No entanto, a análise por difração de raios X revelou a precipitação de OCP, apenas nos períodos de 14 e 28 dias. Essa observação sugere que, para os espectros desses períodos, os modos vibracionais observados estão mais relacionados às apatitas cristalinas. Apesar dessa distinção, a semelhança geral entre os espectros indica que a presença de V_2O_5 em 0,5 mol% favoreceu a precipitação de fosfatos de cálcio amorfos em todos os períodos analisados. O comportamento químico da amostra pode influenciar a precipitação de fases cristalinas através de diversos mecanismos, entre os quais a quebra das ligações V–O e P–O pode liberar íons $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ e PO_4^{3-} , alterando a razão Ca/P na solução, além do já mencionado aumento do campo iônico, discutido na seção de perda de massa. Essa alteração pode afetar a solubilidade dos compostos de fosfato de cálcio e, conseqüentemente, influenciar a precipitação de fases cristalinas [38,185,268] Os espectros para a amostra BPSrK-V1 está exibido na Figura 45.

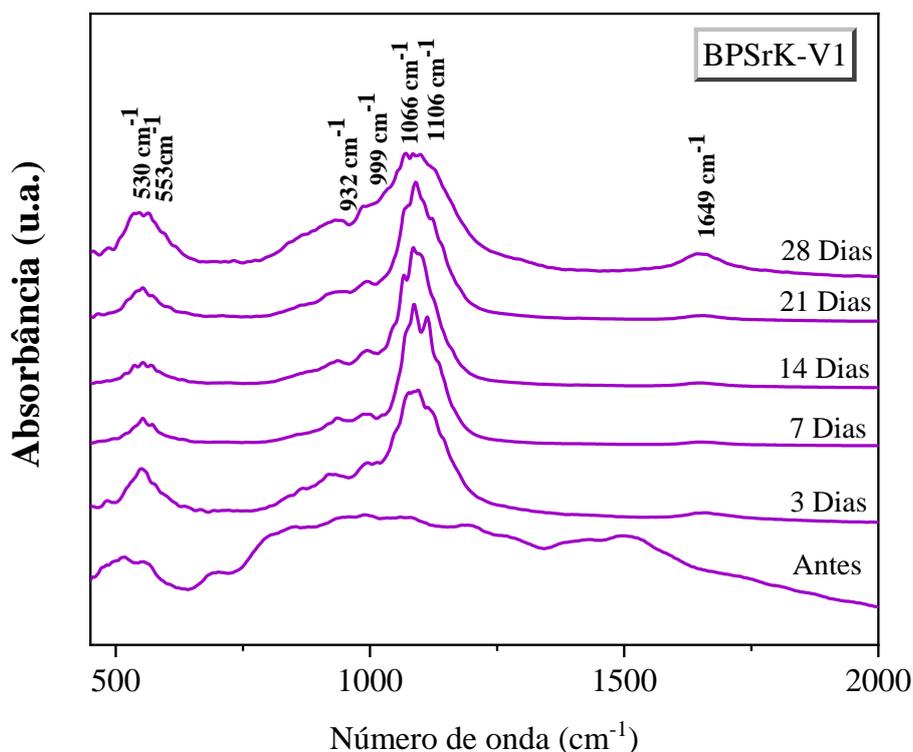


Figura 45. Espectros FTIR da amostra BPSrK-V1 para todos os tempos de imersão em SBF. **Fonte:** De autoria própria (2025).

O espectro da amostra BPSrK-V1 é semelhante aos anteriores. No entanto, as bandas relacionadas aos grupos fosfatos, em torno de $\sim 530\text{-}553\text{ cm}^{-1}$, apresentam menor definição em comparação com as amostras anteriores, se tornando mais definido apenas após 28 dias de imersão. Pelo DRX dessa amostra, foi possível observar apenas pequenos indícios de formações de picos cristalinos apenas em 21 e 28 dias de imersão, sugerindo a formação predominante de ACP. Assim como já discutido na seção de Análise de Bioatividade *in vitro* em SBF, essa amostra, nos primeiros 3 dias de imersão, apresentou uma quantidade significativa de material em estado vítreo, o que indica que maiores concentrações de V_2O_5 influenciam a liberação de íons da matriz vítreo nesses vidros borofosfatos. Portanto, considerando o interesse biológico por fosfatos de cálcio de natureza cristalina, essa amostra é a menos bioativa.

Observou-se que todos os espectros apresentaram diferenças em relação aos espectros iniciais, indicando a formação de grupos funcionais com modos vibracionais característicos das apatitas de interesse biológico.

Na Figura 46 será possível observar os espectros dos modos vibracionais após a imersão de 28 dias, para as amostras BPSrK-V0, BPSrK-V0,25, BPSrK-V0,5 e BPSrK-V1.

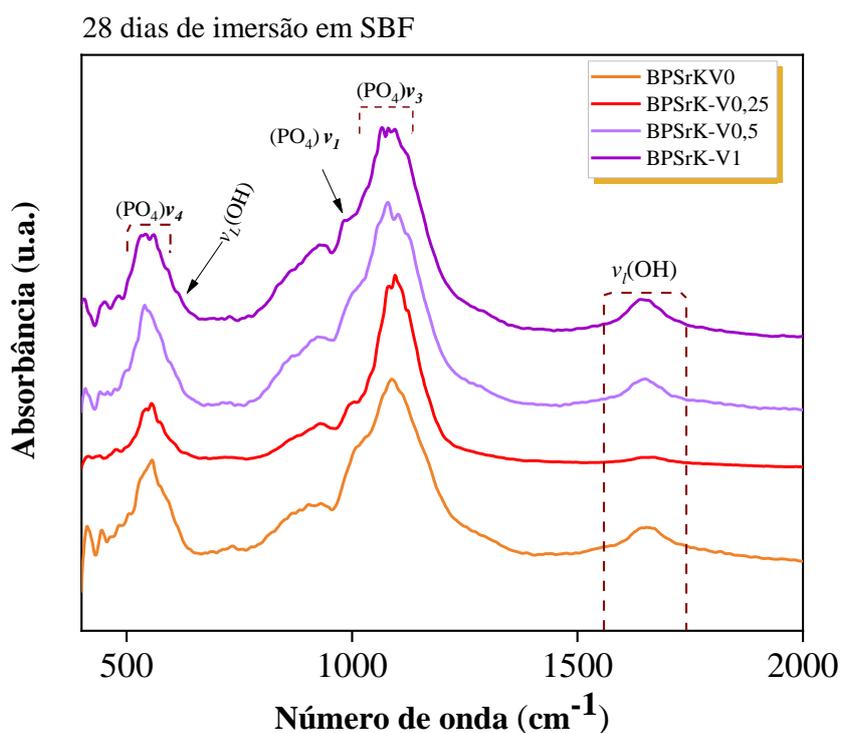


Figura 46. Espectros FTIR das amostras nas amostras BPSrK-V0, BPSrK-V0,25, BPSrK-V0,5 e BPSrK-V1 após 28 dias de imersão em SBF. **Fonte:** De autoria própria (2025).

A evolução dos espectros ao final dos períodos de imersão demonstrou que, em todas as amostras, foi possível observar bandas características de fosfatos de cálcio e apatitas [12,286]. Na literatura, a adição de V_2O_5 tem sido utilizada para otimizar a bioatividade em diferentes sistemas vítreos [4,39,43,262]. No entanto, neste estudo, foi observado que o aumento do teor de V_2O_5 acima de 0,25% contribui para diminuição da precipitação de apatitas cristalinas, ao longo do tempo das imersões. Conforme mostrado na Figura 46, nota-se que há mudanças nas definições das bandas, como o alargamento da região em torno de $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$, para a amostra BPSrK-V1, indicando a conversão para fosfato de cálcio amorfo [90]. Adicionalmente, entende-se que a inserção de V_2O_5 na matriz borofosfato a partir de 0,5% provoca uma diminuição na liberação iônica, afetando a razão Ca/P, o que favorece a formação de ACP. Isso pode estar relacionado à estabilidade da rede, resultando na redução da dissolução desses vidros [185,289].

5.7 Teste de ação antibacteriana

A atividade antibacteriana das amostras vítreas estudadas neste trabalho foi avaliada em bactérias gram-positivas do tipo *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) e gram-negativas do tipo *Pseudomonas aeruginosa* (*P. aeruginosa*). A formação de zonas de inibição em formato de halo ao redor das amostras pastilhadas foi observada e mensurada.

As Figuras 47 e 48 mostram as placas de teste com as pastilhas das amostras vítreas, testadas por 24 horas contra as bactérias *S. aureus* e *P. aeruginosa*, respectivamente.

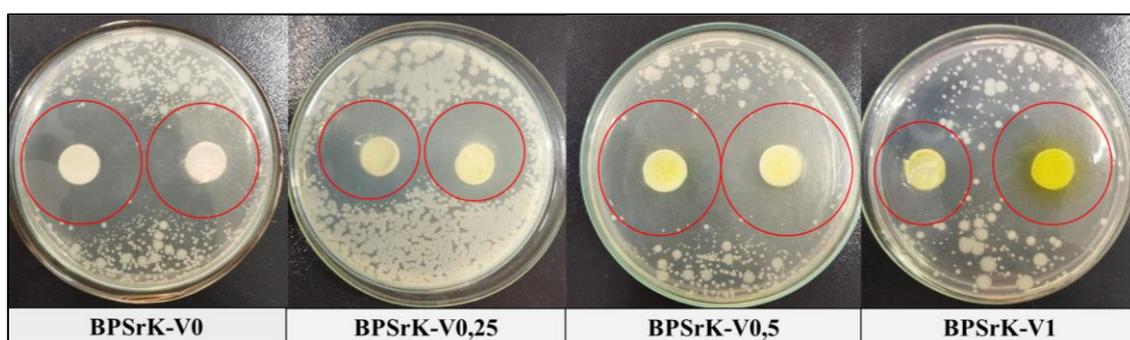


Figura 47. Halos de inibição das amostras pastilhadas após 24 horas de cultivo com *S. aureus*. A linha circular em vermelho é um guia para os olhos indicando o limite do diâmetro do halo de inibição. **Fonte:**

De autoria própria (2025).

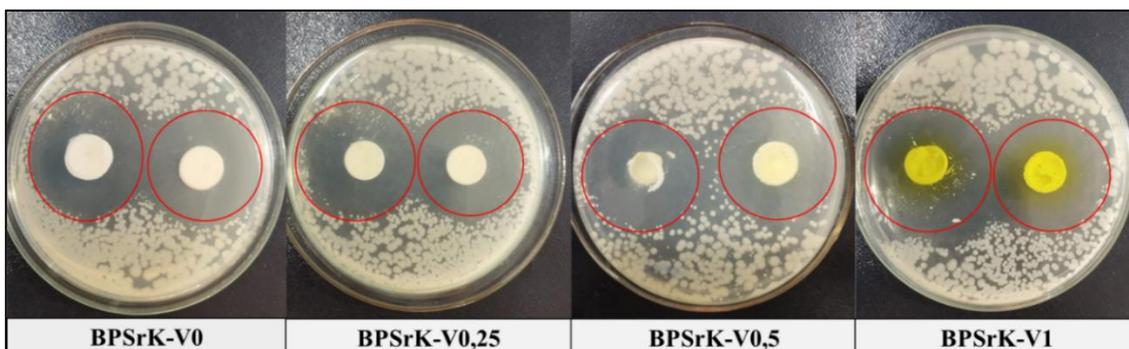


Figura 48. Halos de inibição das amostras pastilhadas após 24 horas de cultivo com *P. aeruginosa*. A linha circular em vermelho é um guia para os olhos indicando o limite do diâmetro do halo de inibição. **Fonte:**

De autoria própria (2025).

Conforme foi observado nas Figuras 47 e 48, todas as amostras apresentaram ação contra as bactérias *S. aureus* e *P. aeruginosa*, visto pela formação de halos de inibição ao redor das amostras, indicando a restrição do crescimento bacteriano nas proximidades das pastilhas.

A Tabela 12 apresenta os valores medidos de cada teste e os valores médios dos diâmetros das zonas de inibição de cada amostra para as bactérias *S. aureus* e *P. aeruginosa* após 24 horas de incubação.

Tabela 12. Diâmetro das zonas de inibição obtidos para as amostras BPSrK-V0, BPSrKV0,25, BPSrK-V0,5 e BPSrK-V1 em culturas bacterianas *S. aureus* e *P. aeruginosa*.

Amostras vítreas	Diâmetro da zona de inibição (mm)					
	<i>S. Aureus</i>			<i>P. aeruginosa</i>		
	Teste 1	Teste 2	Média	Teste 1	Teste 2	Média
BPSrK-V0	27,3	24,2	25,75	24,6	21,3	22,95
BPSrK-V0,25	19	22,3	20,65	24,2	23,4	23,8
BPSrK-V0,5	25,8	26,2	26	23,6	21,9	22,75
BPSrK-V1	28,6	25,4	27	26,9	23,5	25,2

Fonte: Elaboração própria.

Considerando os valores das zonas de inibição apresentados na Tabela 12 para as amostras BPSrK-V0, BPSrK-V0,25, BPSrK-V0,5 e BPSrK-V1 contra *S. aureus* e *P. aeruginosa*, e considerando as comparações pareadas pelo teste de Tukey com nível de significância de 5%, observou-se que todas as amostras apresentaram comportamento

semelhante na inibição do crescimento bacteriano. Isso sugere que a inserção de V_2O_5 não influenciou significativamente o efeito antibacteriano das amostras.

Em solução, grupos boro-dihidroxilados podem reagir com os componentes estruturais da parede celular bacteriana, como lipopolissacarídeos (LPS) e peptidoglicanos (PGN). O LPS é um componente exclusivo de bactérias gram-negativas, como a *P. aeruginosa*, enquanto o PGN está presente tanto em bactérias gram-negativas quanto gram-positivas, como na *S. aureus*. O complexo LPS/PGN possui grupos com 1,2 ou 1,3-diol capazes de se ligar a derivados de borato, inibindo a sobrevivência bacteriana ao desestabilizar a estrutura da parede celular [10,290,291]. Dessa forma, conforme apontado por Peters *et al.* (2014) [292], o efeito do boro sobre a ação antibacteriana demonstrou que derivados de boratos são capazes de reagir com compostos contendo diol, formando ésteres de borato-diol [292].

Schuhladen *et al.* (2020) [293] mostraram que vidros boratos (56 mol%) podem agir como agentes antimicrobianos devido à mudança de pH e ao efeito da pressão osmótica causada pela liberação de íons. Zhang *et al.* (2010) apontam que concentrações em mol% acima de 7% de K_2O contribuem para propriedades antibacterianas quando adicionados a vidros [294]. Da mesma forma, Liu *et al.* (2016) relataram que concentrações acima de 1,95% de SrO também causam o mesmo efeito [295]. Essas propriedades antimicrobianas se devem à capacidade de alterar o pH durante o mecanismo de liberação dos íons modificadores no processo de degradação [294]. Além disso, a presença de fósforo na matriz vítrea contribui para a liberação dos íons PO_4^{3-} durante a dissolução, tornando o pH do meio mais ácido à medida que mais íons são liberados. Essa acidificação do meio diminui significativamente o crescimento bacteriano, pois o pH ácido afeta a atividade enzimática e a capacidade de proliferação das bactérias [294,296–298].

Além disso, as amostras contendo V_2O_5 em sua composição podem ter seu efeito antibacteriano influenciado também pelos íons vanadato (V^{5+}) e vanadil (V^{4+}). Wang *et al.* (2017) investigaram diferentes valências de vanádio em filmes por XPS e observaram que íons vanadato possuem alta capacidade oxidativa, agindo primariamente através da oxidação de grupos tíóis (-SH) em proteínas bacterianas essenciais, resultando na inativação dessas enzimas críticas para o metabolismo celular [261,299].

Adicionalmente, V^{5+} pode comprometer a integridade da membrana celular bacteriana, aumentando sua permeabilidade e, eventualmente, levando ao rompimento celular [261,299]. Por sua vez, o vanadil atua como agente redutor em reações

redox, gerando espécies reativas de oxigênio, como peróxidos e radicais livres. Essas espécies reativas exercem danos oxidativos severos ao DNA, proteínas e lipídios bacterianos, interferindo de maneira significativa nos processos celulares normais [297,299].

Portanto, considerando os resultados de UV-Vis, sendo possível observar a presença dos estados de coordenação V^{4+} e V^{5+} do vanádio nas matrizes vítreas, estudos verificados na literatura relatam que bactérias Gram-positivas (como a *S. aureus*) podem ser afetadas tanto por íons V^{4+} quanto por V^{5+} , enquanto que bactérias Gram-negativas (como a *P. aeruginosa*) são mais afetadas pelo vanádio na coordenação V^{5+} , podendo proporcionar uma maior resposta de inibição do crescimento bacteriano [261,297]. Meghan *et al.* (2023), em seus estudos com dopagem de hidroxiapatita com vanádio, demonstraram maior atividade antibacteriana contra ambas as cepas bacterianas (*S. aureus* e *P. aeruginosa*) através da liberação de íons V^{5+} e V^{4+} [300]. Adicionalmente, Rajhi *et al.* (2021) apontaram que a presença de íons de vanádio em contato com essas bactérias interfere nas suas funções fisiológicas normais, levando à citotoxicidade bacteriana desejada [301].

CAPÍTULO 6. INVESTIGAÇÃO POR DINÂMICA MOLECULAR DA SÉRIE VÍTREA BPSrK-V

6.1 Estrutura vítrea simulada do vidro da série BPSrK-V

Uma captura de tela das estruturas simuladas de BPSrK-V0, BPSrK-V1 e BPSrK-V2 é apresentada nas Figuras 49(a), 49(b) e 49(c), respectivamente, com uma visão ampliada da amostra BPSrK-V2 na Figura 49(d). Observa-se que as estruturas vítreas são compostas por tetraedros de oxigênio-fósforo (PO_4), triângulos (BO_3) e tetraedros (BO_4) de oxigênio-boro, e poliedros de oxigênio-vanádio (VO_4/VO_5) (presentes devido à substituição de P_2O_5 por V_2O_5). Com a variação na composição, o percentual desses blocos construtores da rede e sua conectividade também sofrem alterações, o que será explorado em maior detalhe nas seções subsequentes.

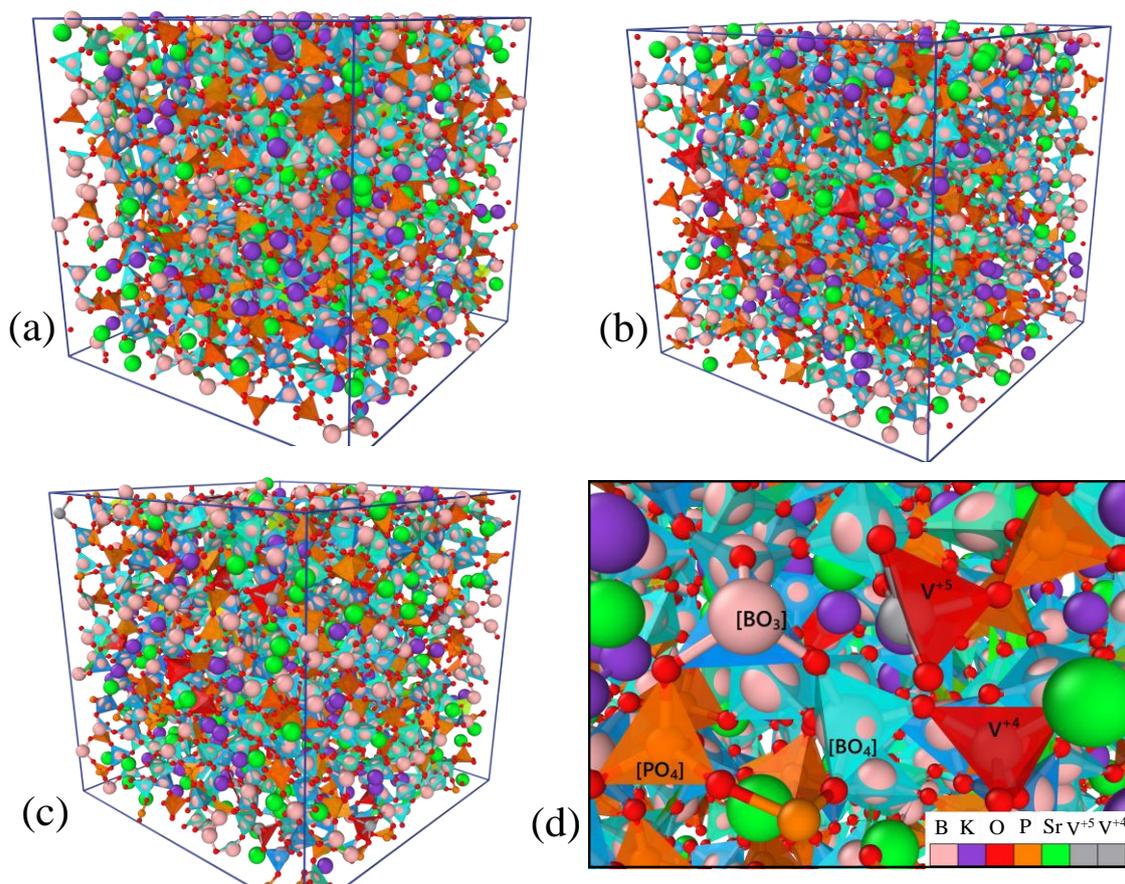


Figura 49. Captura de tela da estrutura vítrea simulada por MD: (a) BPSrK-V0, (b) BPSrK-V1 e (c) BPSrK-V2; (d) captura ampliada mostrando detalhes da estrutura vítrea. As esferas coloridas representam oxigênio (vermelho), boro (rosa), estrôncio (verde), potássio (roxo) e vanádio (cinza), respectivamente. Nesta figura, os triângulos BO_3 são destacados em azul escuro para diferenciá-los dos poliedros BO_4 em azul claro. Os poliedros PO_4 estão em laranja, enquanto os poliedros VO_4 estão em vermelho. **Fonte:** Elaboração própria (2025).

6.2 Propriedades estruturais

Para investigar as estruturas locais dos formadores e modificadores, foram utilizadas funções de distribuição radial (PDF, do inglês *pair distribution functions*), número de coordenação (CN, do inglês *coordination number*), e funções de distribuição de ângulo de ligação (BAD, do inglês *bond angle distribution functions*) das estruturas vítreas simuladas. Geralmente, o primeiro pico da PDF fornece detalhes sobre a distância de ligação entre os dois átomos vizinhos mais próximos. As distâncias de ligação e os valores de CN dos pares cátion-oxigênio nesses vidros estão resumidos nas Tabelas 13 e 14, respectivamente. De modo geral, a posição e o formato do pico da PDF mostram um comportamento semelhante para ambos os vidros, mesmo após a substituição por V_2O_5 .

A análise da PDF mostra que a posição do pico para B–O está na faixa de 1,71-1,72 Å (Figura 50(a)), resultado da sobreposição das contribuições das ligações $^{[3]}B-O$, que ocorrem em 1,69 Å, e $^{[4]}B-O$, que estão aproximadamente em 1,71 Å, melhor observadas por meio da deconvolução da PDF, apresentada na Figura 50(b), para a amostra BPSrK-V0. As distâncias de ligação P–O, Sr–O e K–O estão nas faixas de 1,59-1,62 Å, 2,68-2,76 Å e 2,76-2,82 Å, respectivamente, conforme mostrado nas Figuras 51(a-c), esses resultados são consistentes com outros estudos experimentais e simulados [63,69,211]. Adicionalmente, junto à Figura da PDF cátion-oxigênio, são apresentados os valores médios de CN de cada par, os quais estão mostrados na Figura 51(d) em função da concentração de V_2O_5 , com o objetivo de observar a tendência.

Para a distância vanádio-oxigênio, foram consideradas as valências V^{5+} e V^{4+} , que apresentaram variações nas faixas de 1,89-1,97 Å e 1,89-2,01 Å, respectivamente, como ilustrado nas Figuras 52(a) e 52(b) para a PDF, e 52(c) para os valores de CN. As posições de pico de ambos os pares $V^{4+}-O$ e $V^{5+}-O$ estão próximas ao limite inferior da distância de ligação V-O experimental (1,61 a 2,2 Å [302,303]). Além disso, o par $V^{5+}-O$ apresenta uma distribuição mais ampla em comparação com o $V^{4+}-O$, sugerindo um ambiente de coordenação mais flexível para V^{5+} do que para V^{4+} .

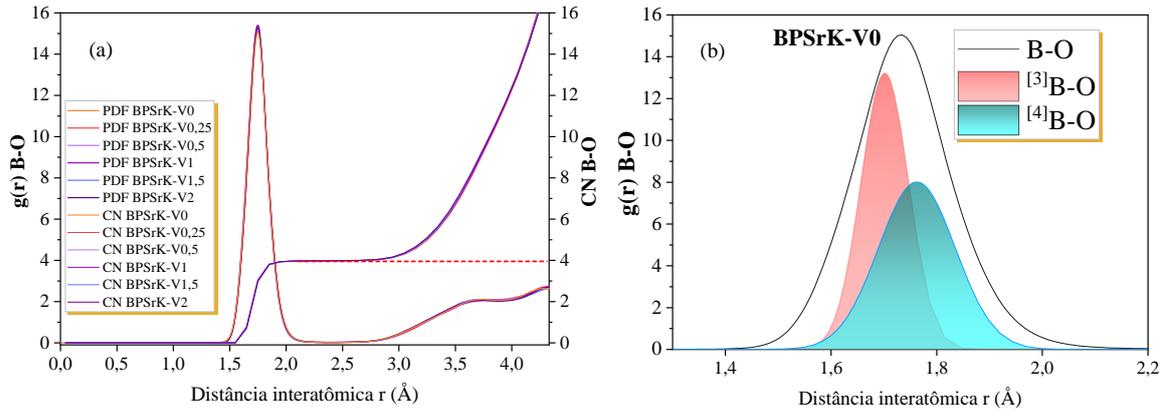


Figura 50. (a) PDF e CN para B–O em função da concentração de V_2O_5 ; (b) PDF de B–O para a amostra BPSrK-V0, exibindo os picos associados a B–O, $[^3]B-O$ e $[^4]B-O$. **Fonte:** Elaboração própria (2025).

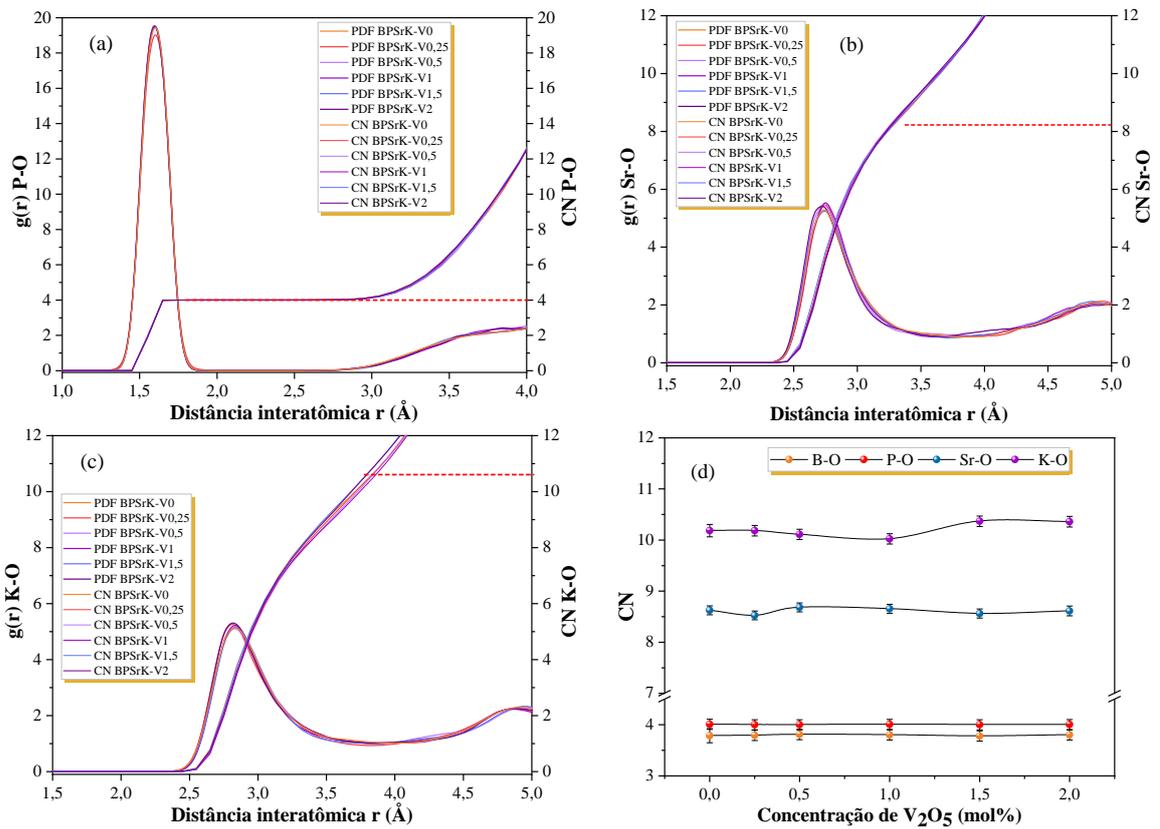


Figura 51. PDF e CN de (a) P–O, (b) Sr–O e (c) K–O nos vidros simulados; (d) Gráfico dos números de coordenação de B, P, Sr e K em função da concentração de V_2O_5 . As linhas representam guias para os olhos, e as barras de erro indicam o desvio padrão de três testes paralelos. **Fonte:** Elaboração própria (2025).

Tabela 13. Distâncias de ligação (Å) dos pares O-X (X = O, B, P, Sr, K, V⁴⁺ e V⁵⁺), d_{O-X} , nas estruturas vítreas simuladas. Os desvios padrão foram obtidos a partir de três testes paralelos.

Par	BPSrK-V0	BPSrK-V0,25	BPSrK-V0,5	BPSrKV-1	BPSrK-V1,5	BPSrK-V2
O–O	2,59±0,01	2,82±0,01	2,82±0,02	2,62±0,02	2,83	2,62±0,01
B–O	1,72±0,03	1,72±0,02	1,71±0,01	1,73±0,04	1,72±0,02	1,72±0,01
P–O	1,60±0,01	1,60±0,02	1,60±0,03	1,62±0,01	1,60±0,02	1,59±0,03
K–O	2,77±0,01	2,82±0,02	2,82±0,02	2,80±0,01	2,77±0,03	2,76±0,01
Sr–O	2,71±0,03	2,71±0,03	2,76±0,03	2,74±0,02	2,71±0,02	2,68±0,03
V⁴⁺–O	-	2,01±0,01	1,95±0,02	1,91±0,03	2,01±0,02	1,89±0,01
V⁵⁺–O	-	1,95±0,02	1,89±0,01	1,97±0,01	1,90±0,03	1,93±0,02

Fonte: Autor, 2025.

Tabela 14. Números de coordenação médios de O, B, P, B, Sr, K, V⁴⁺ e V⁵⁺ nas estruturas vítreas simuladas. Os desvios padrão foram obtidos a partir de três testes paralelos.

CN	BPSrK-V0	BPSrK-V0,25	BPSrK-V0,5	BPSrKV-1	BPSrK-V1,5	BPSrK-V2
O	6,52±0,04	6,48±0,04	6,50±0,02	6,52±0,03	6,51±0,02	6,57±0,01
B	3,78±0,09	3,79±0,09	3,81±0,09	3,80±0,09	3,78±0,09	3,80±0,08
P	4±0,09	4±0,05	4±0,09	4±0,09	4±0,08	4±0,07
Sr	8,62±0,05	8,52±0,03	8,68±0,01	8,65±0,02	8,56±0,01	8,61
K	10,18±0,08	10,18±0,06	10,11±0,06	10,02±0,04	10,36±0,05	10,16±0,05
V⁴⁺	-	5,90±0,09	5±0,06	5,30±0,09	5,33±0,08	4,88±0,05
V⁵⁺	-	5,49±0,09	5,13±0,08	5,41±0,09	5,19±0,08	5,38±0,05

Fonte: Autor, 2025.

O fósforo mantém uma coordenação perfeita de 4 oxigênios, independentemente da variação na composição. O número de coordenação do boro é uma combinação de ^[3]B e ^[4]B, com uma porcentagem significativa de íons de boro apresentando coordenação tetraédrica. Os números médios de coordenação do boro variam levemente entre 3,78 e 3,81, valores que estão próximos de 4. A porcentagem de boro com coordenação 4 (N_4) é

considerada um parâmetro estrutural importante. Os valores de N_4 para as amostras BPSrK-V0, BPSrK-V0,25, BPSrK-V0,5, BPSrK-V1, BPSrK-V1,5 e BPSrK-V2, determinados por simulação de MD, são $71 \pm 0,4\%$, $70 \pm 1,4\%$, $68 \pm 0,9\%$, $70 \pm 1,2\%$, $76 \pm 1,1\%$ e $77 \pm 1,5\%$, respectivamente. Esses valores apresentam uma diferença inferior a 5% em relação aos valores experimentais obtidos pela deconvolução dos picos de FTIR correspondentes às unidades BO_4 e BO_3 . Como pode ser visto na Figura 51(d) e Tabela 14, um aumento na concentração de V_2O_5 não resulta em uma mudança significativa no número de coordenação para potássio e estrôncio, não sendo possível estabelecer uma correlação linear, já que apresentaram valores aproximados de 8,6 e 10 para SrO e K_2O , respectivamente. O número de coordenação de um íon está diretamente associado ao tamanho de seu raio iônico. Assim, o raio iônico do K^+ (1,55 Å), sendo ligeiramente maior que o do Sr^{2+} (1,26 Å), contribui para sua coordenação com um maior número de átomos de oxigênio do que o Sr^{2+} [304,305].

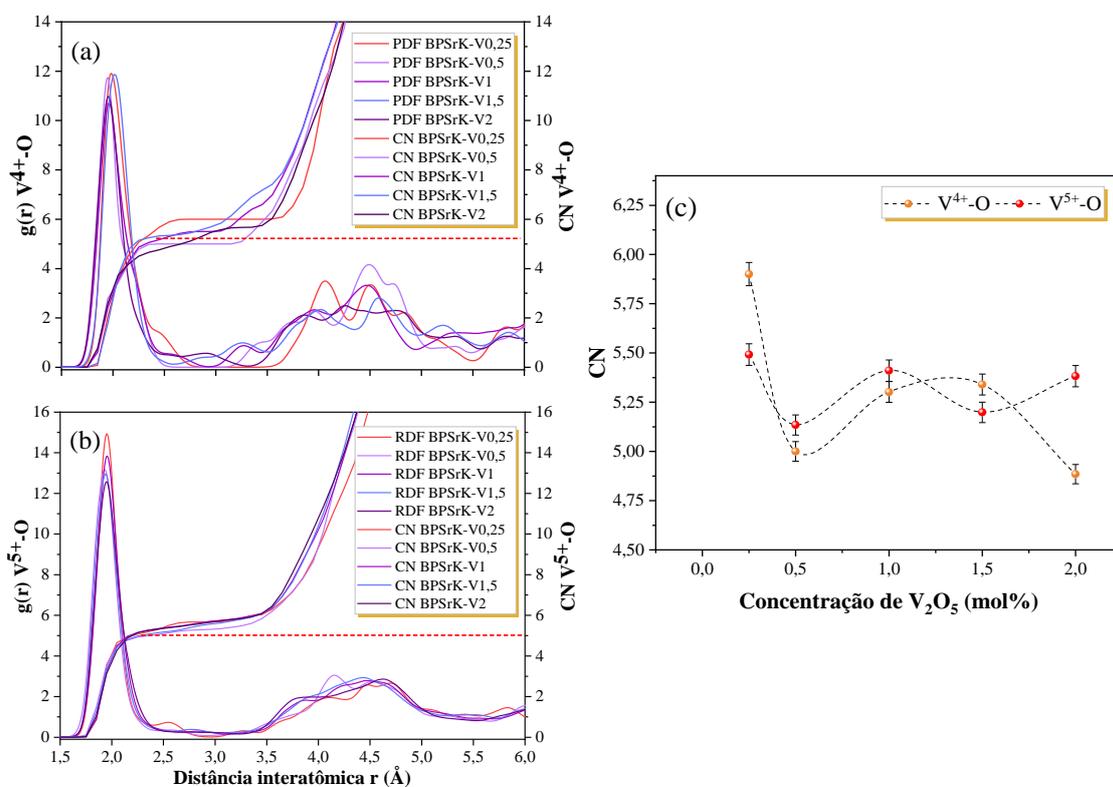


Figura 52. PDF e CN de (a) $\text{V}^{4+}\text{-O}$ e (b) $\text{V}^{5+}\text{-O}$ nos vidros simulados; (c) Gráfico dos números de coordenação de V^{4+} e V^{5+} em função da concentração de V_2O_5 . As linhas representam guias para os olhos, e as barras de erro indicam o desvio padrão de três testes paralelos. **Fonte:** Elaboração própria (2025).

Ao observar a Figura 52 (c), para a amostra BPSrK-V0,25, o número de coordenação do V^{4+} é 5,90, o que é maior do que o número de coordenação do V^{5+} , que é 5,49. Isso sugere que o V^{4+} possui um número de coordenação globalmente maior em comparação ao V^{5+} . O número de coordenação do V^{4+} se comporta de maneira distinta nos sistemas simulados, variando de 4,88 a 5,90, enquanto o V^{5+} apresenta valores próximos de 5. Assim, ao observar a Figura 52 (c), o aumento no teor de V_2O_5 sugere uma estabilização da coordenação de ~ 6 para ~ 4 no V^{4+} , e uma estabilização de coordenação 5 para as espécies V^{5+} , o que pode estar relacionado à força do campo iônico desses íons modificadores/intermediários [206].

O vanádio, nas suas formas de oxidação V^{5+} e V^{4+} , pode atuar de maneira diferente dentro de uma rede vítrea. O V^{5+} tem uma coordenação mais baixa a intermediária (entre 4 e 5 átomos de oxigênio), o que implica um papel mais forte ou intermediário na formação da rede vítrea. Isso se deve ao fato de que ele pode se ligar de forma mais eficiente à rede, estabilizando a estrutura do vidro. Por outro lado, o V^{4+} geralmente apresenta uma coordenação mais alta (entre 5 e 6 átomos de oxigênio), o que indica um papel menos forte na formação da rede. Ambos os estados de oxidação, no entanto, exibem distâncias de ligação semelhantes com o oxigênio, o que sugere que a diferença no comportamento estrutural entre V^{5+} e V^{4+} está mais relacionada à sua coordenação e ao papel que desempenham na formação da rede do vidro do que à interação direta com o oxigênio [207,306]. O ambiente de coordenação dos modificadores ao redor de B e P é mostrado na Tabela 15. O número de coordenação foi calculado integrando os gráficos PDF até o primeiro mínimo, conforme o limite listado na Tabela 6.

Tabela 15. Números de coordenação de Sr, K, V^{4+} e V^{5+} ao redor de B e P nas simulações dos vidros BPSrK-V0, BPSrK-V0,25, BPSrK-V0,5, BPSrK-V1, BPSrK-V1,5 e BPSrK-V2.

Par	BPSrK-V0	BPSrK-V0,25	BPSrK-V0,5	BPSrKV-1	BPSrK-V1,5	BPSrK-V2
B-K	1,42±0,02	1,44±0,03	1,47±0,02	1,46±0,05	1,48±0,03	1,52±0,01
B-Sr	1,59±0,03	1,61±0,01	1,56±0,05	1,61±0,01	1,53±0,01	1,58±0,01
B-V^{4+}	-	0,004±0,00	0,007±0,00	0,012±0,01	0,028±0,01	0,019±0,02
B-V^{5+}	-	0,019±0,01	0,041±0,03	0,109±0,002	0,158±0,002	0,19±0,05
P-K	1,55±0,05	1,60±0,03	1,49±0,01	1,53±0,04	1,54±0,03	1,55±0,02
P-Sr	1,64±0,05	1,55±0,02	1,72±0,03	1,63±0,02	1,73±0,03	1,67±0,03
P-V^{4+}	-	0,010±0,001	0,003±0,002	0,014±0,004	0,014±0,003	0,018±0,002
P-V^{5+}	-	0,010±0,003	0,024±0,004	0,049±0,004	0,053±0,03	0,097±0,004

Fonte: Autor, 2025.

Como mostrado na tabela 15, com o aumento da concentração de V_2O_5 , o número de coordenação do potássio e estrôncio ao redor do fósforo e do boro permaneceu semelhante, indicando que a competição pelos interstícios e a formação de NBOs por esses íons se manteve sem alteração significativa. No entanto, ao observar os valores de CN de V^{4+} e V^{5+} ao redor dos íons formadores, os baixos valores apresentados indicam que essas espécies não competem pelos espaços entre os poliedros dos formadores, como os íons Sr e K, mas apenas pelos oxigênios da rede. Isso resulta na competição entre esses íons pela formação da estrutura VO_x , levando à formação de novas geometrias moleculares [206].

Um fator adicional resultante da substituição de P_2O_5 por V_2O_5 é que, na competição por oxigênios na estrutura, devido ao tamanho relativamente semelhante entre o vanádio e o fósforo, bem como ao seu caráter de valência, o vanádio tende a se aproximar das unidades Q_n de fósforo, provocando o rompimento das ligações entre essas espécies. Esse processo leva à despolimerização das cadeias de fosfato [206], que foi possível observar experimentalmente pelo deslocamento/desaparecimento de bandas características nos espectros Raman. Na Figura 53, observa-se o efeito da substituição de fósforo por vanádio na matriz borofosfato, destacando seu papel na ruptura das cadeias de fosfato.

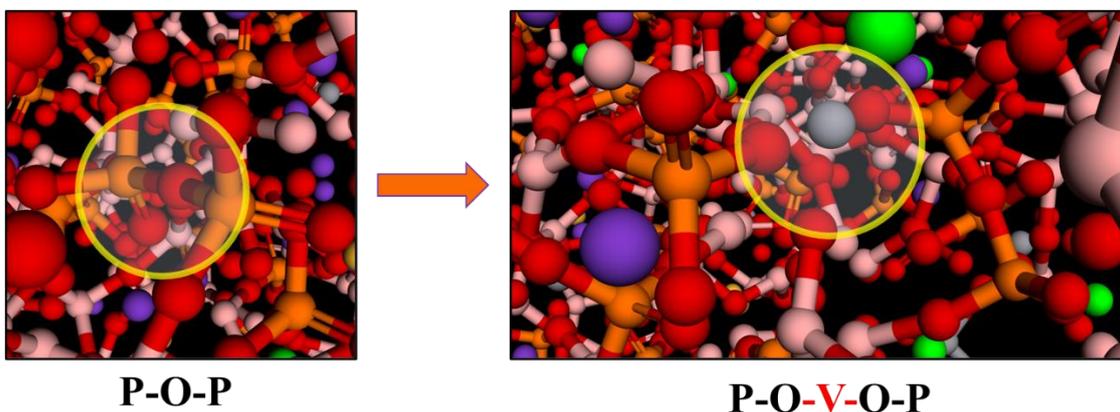


Figura 53. Captura mostrando um efeito de despolimerização de cadeias de fosfatos após à adição de vanádio a estrutura vítrea. As esferas coloridas representam oxigênio (vermelho), boro (rosa), estrôncio (verde), potássio (roxo) e vanádio (cinza), respectivamente. **Fonte:** Elaboração própria (2025).

Uma análise detalhada das distribuições de ângulos de ligação foi realizada para os vidros simulados BPSrK-V0, BPSrK-V0,25, BPSrK-V0,5, BPSrK-V1, BPSrK-V1,5 e BPSrK-V2. Isso inclui os ângulos tetraédricos O–P–O, O–B–O, bem como, as distribuições dos ângulos O–Sr–O, O–K–O e O–V–O (V^{5+} , V^{4+}).

Os ângulos de ligação O–P–O, O–B–O e O–V–O representam os ângulos dentro de cada tetraedro [PO₄], [BO₄] e do vanádio em diferentes poliedros, respectivamente [69].

Na Figura 54(a), é indicado o ângulo O–B–O para todas as amostras, e na Figura 54(b), como exemplo para a amostra BPSrK-V0, é possível observar que o ângulo pode ser deconvoluido em O–^[3]B–O e O–^[4]B–O. Esses dois picos estão localizados em torno de 120,0° e 109,5°, respectivamente. Esses valores estão em boa concordância com os encontrados em unidades perfeitas de triângulos [BO₃] e tetraedros [BO₄].

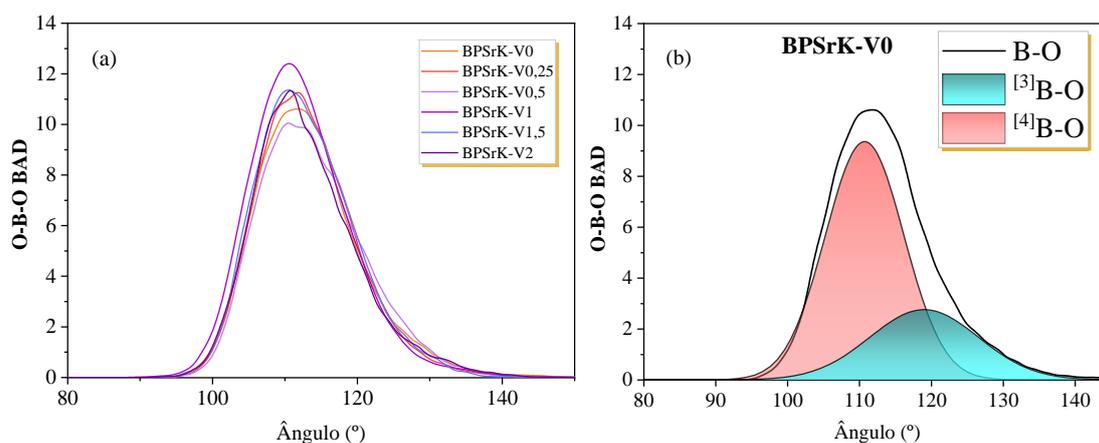


Figura 54. (a) BAD para B–O em função da concentração de V₂O₅; (b) BAD de B–O para a amostra BPSrK-V0, exibindo os picos associados a B–O, ^[3]B–O e ^[4]B–O. **Fonte:** Elaboração própria (2025).

O ângulo de ligação de maior intensidade para O–P–O é de aproximadamente ~109°, conforme mostrado na Figura 55(a), o que está em concordância com um estudo de dinâmica molecular sobre vidros fosfatos realizados por Kalahe *et al* (2023) [307]. Em todas as amostras, ambas as distribuições de ângulos de ligação de O–Sr–O e O–K–O, que são exibidos nas Figuras 55(b) e 55(c) respectivamente, se estendem de 60° a 180°, apresentando dois picos distintos em torno de 60° e 90°. A intensidade do pico é maior em ~60° para K e em ~90° para Sr. Isso pode ser explicado pelo fato de os íons K se conectarem mais frequentemente aos íons de oxigênio pertencentes ao mesmo tetraedro, em comparação com os íons Sr. O ângulo de ligação em ~60° é atribuído ao oxigênio ligado a K/Sr, enquanto o ângulo em ~90° é atribuído ao oxigênio não ligados a K/Sr, conforme indicado em um estudo de Xiang e Du [63].

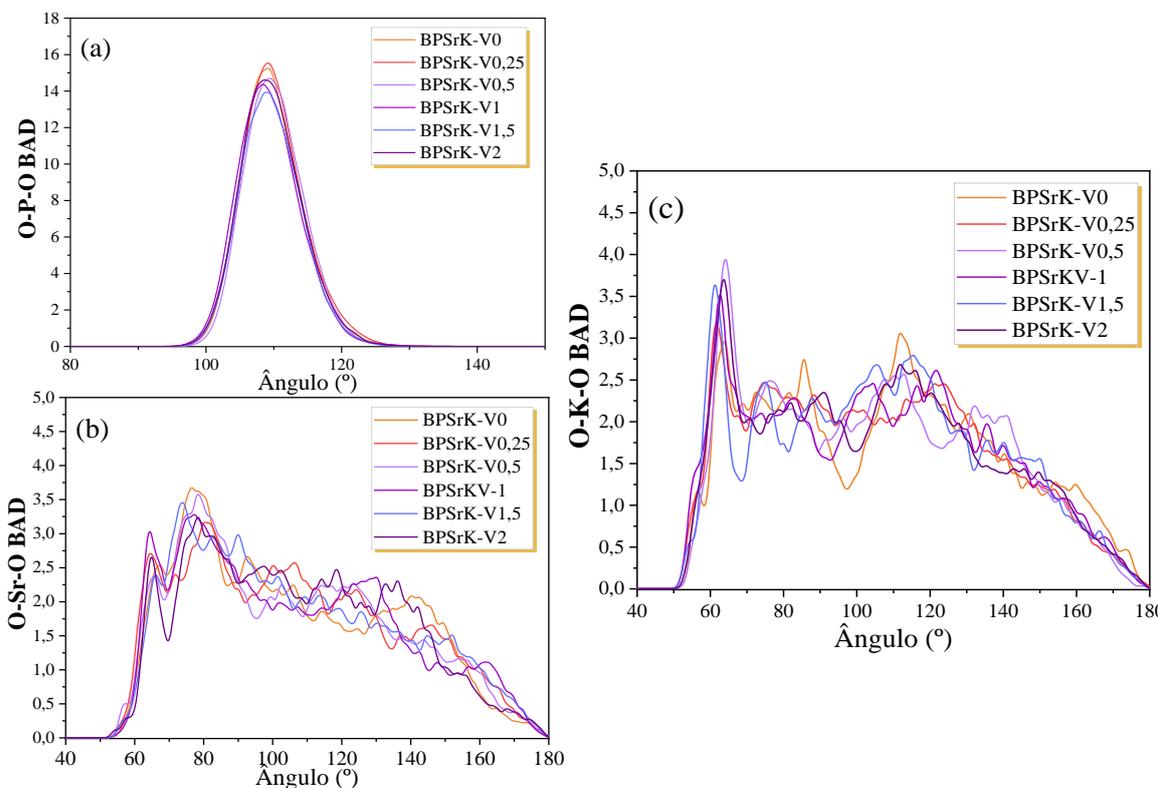


Figura 55. BAD para (a) P–O, (b) Sr–O e (c) (K–O) em função da concentração de V_2O_5 . **Fonte:** Elaboração própria (2025).

As distribuições de ângulos de ligação de $O-V^{4+}-O$ e $O-V^{5+}-O$ são apresentadas nas Figuras 56(a) e 56(b), respectivamente. A BAD de $O-V^{5+}-O$ exibe um pico principal em 90° , um ombro em $110-115^\circ$ e um pico menor em torno de $165-170^\circ$. Esses ângulos são compatíveis com as coordenações de V^{5+} em 4, 5 e 6 ligações, o que é confirmado pelos valores de número de coordenação observados nessas amostras. O V^{5+} com coordenação 5 foi identificado em ambientes do tipo pirâmide quadrada ou bipiramidal trigonal. O aumento no teor de V_2O_5 resulta em leves variações nas intensidades dos picos em 90° e 170° , bem como no pico em 109° , embora não seja possível estabelecer uma correlação linear, já que a coordenação média permaneceu em torno de ~ 5 . Os ângulos de ligação $O-V^{4+}-O$ apresentam um pico principal em torno de 99° , o que é um forte indicativo da presença de geometrias octaédricas e piramidais na rede vítrea. Um pico secundário, menor, é observado próximo a 170° , em vez de 180° , sugerindo octaedros e pirâmides distorcidas. Essa característica é mais evidente nas amostras BPSrK-V0,25 e BPSrK-V0,5, que apresentam a ausência de um pico significativo em torno de 109° , implicando uma baixa proporção de tetraedros $V^{4+}-O_4$. Por outro lado, para as demais concentrações de V_2O_5 , essa ausência não é observada, indicando a presença de tetraedros distorcidos e geometrias piramidais [33,306,308].

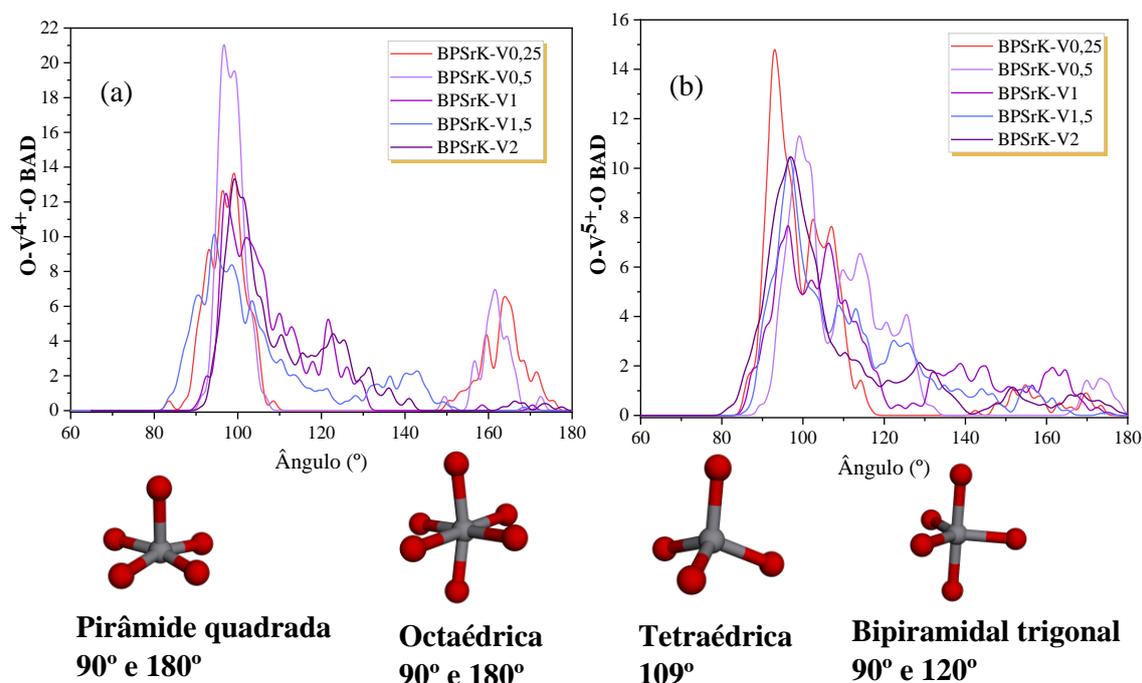


Figura 56. Distribuição de ângulos de ligação (a) $O-V^{4+}-O$ e (b) $O-V^{5+}-O$. Fonte: Elaboração própria (2025).

As distribuições de $B-O-V^{5+}$, $B-O-V^{4+}$, $P-O-V^{5+}$ e $P-O-V^{4+}$ estão exibidas nas Figuras 57(a), 57(b), 57(c) e 57(d), respectivamente, e apresentam um pico principal amplo centrado em torno de $130-140^\circ$, indicando uma forma variável de interconectividade entre os poliedros de boro, vanádio e fósforo. Essa distribuição ampla é indicativa de uma gama de ângulos de ligação $P-O-V$ e $B-O-V$, representando a flexibilidade estrutural na rede vítrea. A amostra BPSrK-V0,5 foi a única que apresentou pouca ou nenhuma flexão no ângulo de ligação do tipo $P-O-V^{4+}$, o que indica que, nessa concentração, as espécies V^{4+} formaram preferencialmente NBOs com espécies de boratos.

Ao analisar as curvas de DSC e *band gap*, observou-se que a redução da T_g e o *band gap* estão associados ao aumento da concentração de V_2O_5 . A presença expressiva de ângulos de ligação $P-O-V$ e $B-O-V$ sugere que, em alguns poliedros VO_x , ocorrem interações químicas com átomos de B e P. Isso aumenta os defeitos estruturais nos poliedros e contribui para a diminuição dessas propriedades. Para o *band gap* essas regiões criam estados eletrônicos localizados, reduzindo a energia necessária para a transição da banda de valência para a banda de condução [120]. Entretanto, a relação entre T_g e as mudanças estruturais é mais complexa. De acordo com a teoria de restrição dependente da temperatura (do inglês, *Temperature-dependent constraint theory*), a

temperatura de transição vítrea depende de diversos fatores: o número de BO, NBO, a distribuição Q_n de cada formador de rede e o número e a força dos cátions modificadores, especialmente no que diz respeito às restrições impostas sobre os NBO [309].

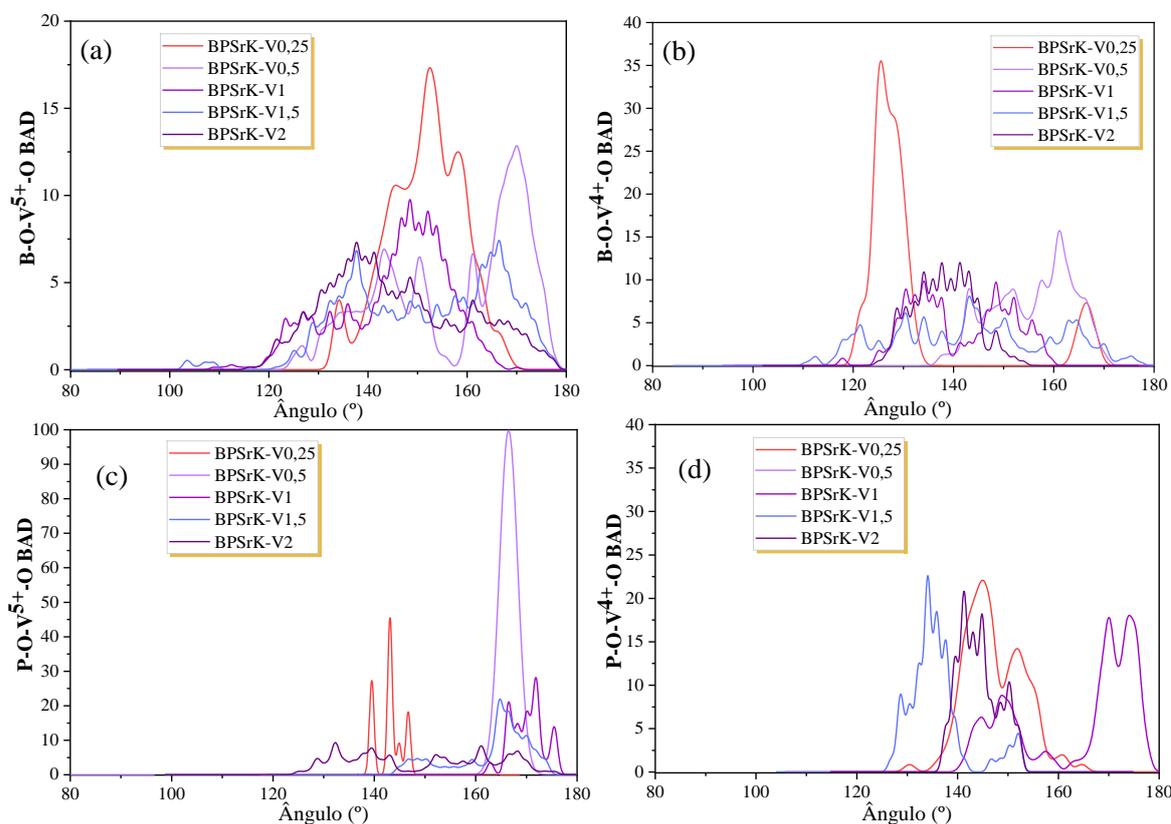


Figura 57. BAD de (a) B–O–V⁵⁺, (b) B–O–V⁴⁺, (c) P–O–V⁵⁺ e (d) P–O–V⁴⁺. **Fonte:** Elaboração própria (2025).

Ao analisar a Figura 57, observa-se que ambas as espécies iônicas de vanádio desempenham um papel modificador na estrutura borofosfato, demonstrando conectividade nas ligações B–O–V e P–O–V. Por exemplo, na Figura 57(c), a amostra BPSrK-V0,5 exibe um pico intenso para o ângulo P–O–V⁵⁺, o que reforça a ideia de despolimerização das cadeias de fosfatos. Adicionalmente, as amostras BPSrK-V0,25 e BPSrK-V0,5 apresentaram picos intensos para as interações B–O–V, com a intensidade diminuindo nas demais concentrações de V₂O₅. Essas duas amostras específicas foram as que apresentaram os menores valores de N_4 , tanto experimentais quanto teóricos, confirmando a menor conectividade na rede vítrea nas amostras BPSrK-V0,25 e BPSrK-V0,5.

6.3 Bioatividade e MD: amostras BPSrK-V0, BPSrK-V0,25, BPSrK-V0,5 e BPSrK-V1

Considerando os resultados positivos para a exploração da bioatividade e citotoxicidade das amostras *in vitro*, é viável compreender essas propriedades por meio dos resultados de MD. Os dados de PDF para B, P, K e Sr não apresentaram diferenças significativas; em contraste, o íon V^{4+} diminui na amostra BPSrK-V0,25 em comparação com BPSrK-V1, enquanto o íon V^{5+} apresenta flutuações. Isso sugere que a espécie V^{4+} , ao diminuir a distância com o oxigênio, contribui mais para a redução do volume molar proporcionalmente nessas substituições. Nos dados de CN, observa-se um leve aumento para B–O e, embora os valores sejam próximos, a coordenação dos íons K e Sr apresenta tendências inversas em relação aos íons de vanádio. Enquanto um desses íons se coordena com mais oxigênios, o outro apresenta redução em sua coordenação. Indicando uma competição global por oxigênio entre esses íons, e outra disputa entre V^{4+} e V^{5+} .

A substituição de P_2O_5 por V_2O_5 resulta na formação de diferentes NBOs com distintas forças de ligação, devido à diferença na força de campo entre K, Sr e V. Os valores inversamente proporcionais de CN entre V–NBO/BO e K,Sr–BO/NBO sugerem que a formação de anéis com espécies de vanádio afeta a disponibilidade de anéis formados por outros íons. Isso indica que, no processo de bioatividade, a liberação iônica que contribui para as razões O/P relativas à formação de HAp e OCP é influenciada por essa competição [63].

A amostra BPSrK-V0 apresentou boa bioatividade, e na sequência a amostra BPSrK-V0,25 também demonstrou um perfil semelhante. A baixa concentração de V_2O_5 mostrou uma formação equilibrada de clusters V–NBO/BO e K,Sr–BO/NBO, permitindo que oxigênios não envolvidos nesses anéis fossem suficientes para formar $^{[3]}B-O$. Isso resultou na diminuição dos valores de N_4 , tornando BPSrK-V0,25 mais suscetível à degradação e à liberação desses oxigênios, uma característica semelhante às observadas por Du *et al* (2017) [211].

Contudo, nas amostras BPSrK-V0,5 e BPSrK-V1, o perfil de bioatividade diminui. Os dados indicam que um leve aumento na coordenação B–O nessas amostras contribui para a formação de $^{[4]}B$, como demonstrado pelos valores de N_4 . Além disso, a diminuição na distância $V^{4+}-O$ leva a uma redução do volume molar e maior densificação dessas amostras. Essas amostras, apresentando maiores valores de N_4 e densidade, exibiram um perfil de liberação iônica semelhante ao da amostra BPSrK-V0, conforme observado pelos valores de pH medidos. Dessa forma, embora os perfis de

liberação iônica entre BPSrK-V0, BPSrK-V0,5 e BPSrK-V1 sejam semelhantes, a formação de sítios mais estáveis de V–O compromete a liberação de fósforo necessária para a formação de fases cristalinas bioativas.

Os dados de CN para os íons formadores-modificadores mostram valores baixos para B–V e P–V, indicando que o vanádio exerce pouca influência na compensação de carga em poliedros de boro e fósforo. Em vez de atuar como estabilizador da rede por meio de compensação de carga, o vanádio tende a formar seus próprios poliedros, o que modifica significativamente as propriedades dos vidros. Essas alterações incluem a resistência em meio aquoso e o perfil de liberação de íons, afetando diretamente a estabilidade e a bioatividade do material.

Os dados de BAD para O–V–O, considerando ambas as valências, indicam que as amostras BPSrK-V0,25 e BPSrK-V0,5 apresentam a mesma faixa de distribuição angular, sugerindo uma semelhança na geometria molecular dessas duas composições. No entanto, as intensidades em torno de $\sim 100^\circ$ para os ângulos de V^{4+} e V^{5+} mostram-se inversas, evidenciando uma mudança no papel desempenhado por esses íons na rede vítrea. Ao analisar as distribuições amplas observadas para os ângulos B–O–V e P–O–V, em contraste com os picos mais estreitos para O–P–O e O–B–O, evidencia-se um maior grau de flexibilidade estrutural e uma diversidade de configurações possíveis para os poliedros de vanádio na rede vítrea. Essa flexibilidade, aliada aos papéis distintos desempenhados por V^{4+} e V^{5+} , contribui para alterações significativas nas propriedades desses vidros, como aumento de densidade, diminuição de dissolução em meio aquoso, temperatura de transição vítrea e *band gap* óptico [306].

Adicionalmente, ao observar a presença desses ângulos, nota-se uma diminuição progressiva que está relacionada à formação de unidades VO_x cada vez mais independentes, seguindo a sequência BPSrK-V0,25 > BPSrK-V0,5 > BPSrK-V1. Esse comportamento sugere que a estabilização das unidades polidrais VO_x dificulta o rompimento da rede vítrea. Como consequência, em meio aquoso, as espécies P–O–V tendem a se transformar progressivamente em espécies Q_0 , que permanecem isoladas entre os poliedros de vanádio e são protegidas contra a liberação iônica. Esse efeito pode impactar negativamente a bioatividade, uma vez que a liberação de fósforo, essencial para a formação de fases bioativas, é reduzida.

CAPÍTULO 7. CONCLUSÃO

A série de vidros borofosfatos do sistema $50\text{B}_2\text{O}_3-(20-x)\text{P}_2\text{O}_5-20\text{SrO}-10\text{K}_2\text{O}-x\text{V}_2\text{O}_5$ ($x = 0, 0,25, 0,5, 1, 1,5$ e 2 mol%) foi estudada combinando investigações experimentais e simulações de dinâmica molecular. Todos os vidros apresentaram natureza amorfa após a síntese, comprovada pelo DRX. A adição de V_2O_5 gerou modificações significativas na densidade e volume molar, atribuídas a alterações estruturais, como a coordenação dos cátions e a formação de espécies de vanádio (V^{5+} , V^{4+} e V^{3+}), que foram confirmadas pelos espectros UV-Vis e pelo número de coordenação (N_4).

Com o aumento da concentração de V_2O_5 , os espectros Raman revelaram aumento de unidades despolimerizadas nas cadeias de fosfato, e os espectros FTIR mostraram um aumento das bandas relacionadas a BO_4 , com diminuição das bandas de BO_3 , confirmadas pelos valores de N_4 .

As amostras com até 1% em mol de V_2O_5 não apresentaram citotoxicidade, assim, os ensaios de bioatividade foram conduzidos apenas para as amostras BPSrK-V0, BPSrK-V0,25, BPSrK-V0,5 e BPSrK-V1.

Os difratogramas das amostras BPSrK-V0, BPSrK-V0,25, BPSrK-V0,5 e BPSrK-V1, após imersão em SBF, mostraram picos correspondentes à HAp e OCP em pelo menos um dos períodos, além de halos amorfos característicos de ACP. Esses resultados foram confirmados pela análise de FTIR do material formado após a imersão das amostras, evidenciando a presença de grupos funcionais das fases de fosfato de cálcio em todos os períodos de imersão, o que confirma a bioatividade das amostras. Adicionalmente, todas estas amostras demonstraram atividade antibacteriana contra *S. aureus* e *P. aeruginosa* sem diferenças significativas entre si.

Os dados de dinâmica molecular mostraram boa concordância com os resultados experimentais e a literatura, especialmente nas análises de PDF, CN e BAD, com desvios inferiores a 5%. Os resultados deste trabalho, sugerem que a substituição de até 1% em mol de V_2O_5 na matriz borofosfato torna esses materiais candidatos promissores para aplicações biomédicas, como revestimentos em dispositivos médicos, com potencial para reduzir infecções hospitalares. Destacam-se as amostras BPSrK-V0 e BPSrK-V0,25, que exibiram alta viabilidade celular, formação de HAp e boa ação antibacteriana, sendo especialmente indicadas para aplicação na regeneração de tecidos ósseos.

De maneira geral, a combinação de estudos experimentais com simulações de dinâmica molecular é uma abordagem eficaz e promissora para investigar de

forma sistemática a relação entre a estrutura do vidro e suas possíveis aplicações, como na bioatividade.

CAPÍTULO 8. PERSPECTIVAS

- ❖ Simulações por MD: Cálculos de coeficiente de difusão, NBO, BO, FO, TBO, módulos de elasticidade e distribuição de anéis. (Finalizado e em correção com colaborador)

REFERÊNCIAS

- [1] 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/METRICS>.
- [2] A.N. SAUD AL-HUMAIRI, *BIOMATERIALS : a multidisciplinary approaches and their related applications.*, (2020). https://books.google.com/books/about/BIOMATERIALS_Multidisciplinary_approache.html?hl=pt-BR&id=703uDwAAQBAJ (accessed December 10, 2023).
- [3] F. Guimarães Neto, R. da S. Palácios, F. Sato, N. de S. Fernandes, K. Miyuki, C.V. Nakamura, A. Steimacher, F. Pedrochi, Investigation of the influence of SrO addition on the bioactivity of CaONa₂O-P₂O₅-B₂O₃ glass system, *Materialia (Oxf)* 26 (2022) 101582. <https://doi.org/10.1016/J.MTLA.2022.101582>.
- [4] C.V. Kumari, V.R. Kumar, P. Sobhanachalam, P.V. Rao, G.S. Baskaran, N. Veeraiah, In vitro degradation studies on bioactive calcium fluoroborophosphate glasses mixed with some modifier oxides-influence of therapeutically active vanadium ions, *Mater Chem Phys* 205 (2018) 376–390. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2017.11.029>.
- [5] M. Vallet-Regí, F. Balas, M. Colilla, M. Manzano, Bone-regenerative bioceramic implants with drug and protein controlled delivery capability, *Progress in Solid State Chemistry* 36 (2008) 163–191. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2007.10.002>.
- [6] O. Jeznach, M. Gajc, K. Korzeb, A. Kłos, K. Orliński, R. Stępień, M. Krok-Borkowicz, Ł. Rumian, K. Pietryga, K. Reczyńska, E. Pamuła, D.A. Pawlak, New calcium-free Na₂O–Al₂O₃–P₂O₅ bioactive glasses with potential applications in bone tissue engineering, *Journal of the American Ceramic Society* 101 (2018) 602–611. <https://doi.org/10.1111/JACE.15216>.
- [7] 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.JNONCRY SOL.2006.01.042>.
- [8] K. Magyari, R. Stefan, A. Vulpoi, L. Baia, Bioactivity evolution of calcium-free borophosphate glass with addition of titanium dioxide, *J Non Cryst Solids* 410 (2015) 112–117. <https://doi.org/10.1016/J.JNONCRY SOL.2014.11.033>.
- [9] C. Combes, C. Rey, Amorphous calcium phosphates: Synthesis, properties and uses in biomaterials, *Acta Biomater* 6 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.02.017>.
- [10] J. Saracini, I.C.M. de Assis, G.C. Peiter, C. Busso, R.J. de Oliveira, J.F. Felix, R.A. Bini, R. Schneider, Borophosphate glasses as active agents for antimicrobial hydrogels, *Int J Pharm* 644 (2023) 123323. <https://doi.org/10.1016/J.IJPHARM.2023.123323>.

- [11] M. Tahri, R. Bader, W. Yao, S. Dehghani, K. Khoshroo, M. Rasoulianboroujeni, L. Tayebi, Bioactive glasses and calcium phosphates, *Biomaterials for Oral and Dental Tissue Engineering* (2017) 7–24. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100961-1.00002-5>.
- [12] X. Ding, A. Li, F. Yang, K. Sun, X. Sun, β -tricalcium phosphate and octacalcium phosphate composite bioceramic material for bone tissue engineering, *J Biomater Appl* 34 (2020) 1294–1299. <https://doi.org/https://doi.org/10.1177/0885328220903989>.
- [13] M. Bohner, Calcium orthophosphates in medicine: From ceramics to calcium phosphate cements, *Injury* 31 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0020-1383\(00\)80022-4](https://doi.org/10.1016/S0020-1383(00)80022-4).
- [14] L.C. Chow, Next generation calcium phosphate-based biomaterials, *Dent Mater J* 28 (2009). <https://doi.org/10.4012/dmj.28.1>.
- [15] I.A. Karampas, C.G. Kontoyannis, Characterization of calcium phosphates mixtures, *Vib Spectrosc* 64 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2012.11.003>.
- [16] R.Z. LeGeros, Properties of osteoconductive biomaterials: Calcium phosphates, in: *Clin Orthop Relat Res*, 2002. <https://doi.org/10.1097/00003086-200202000-00009>.
- [17] M.T. Islam, R.M. Felfel, E.A. Abou Neel, D.M. Grant, I. Ahmed, K.M.Z. Hossain, Bioactive calcium phosphate-based glasses and ceramics and their biomedical applications: A review, *J Tissue Eng* 8 (2017). <https://doi.org/10.1177/2041731417719170>.
- [18] Phosphate and Borate Bioactive Glasses, 2022. <https://doi.org/10.1039/9781839164750>.
- [19] A.K. Varshneya, J.C. Mauro, Glass compositions and structures, *Fundamentals of Inorganic Glasses* (2019) 101–164. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816225-5.00005-5>.
- [20] M.N. Rahaman, D.E. Day, B. Sonny Bal, Q. Fu, S.B. Jung, L.F. Bonewald, A.P. Tomsia, Bioactive glass in tissue engineering, *Acta Biomater* 7 (2011) 2355–2373. <https://doi.org/10.1016/J.ACTBIO.2011.03.016>.
- [21] T. Biswal, Biopolymers for tissue engineering applications: A review, *Mater Today Proc* 41 (2021) 397–402. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2020.09.628>.
- [22] H. Takadama, T. Kokubo, In vitro evaluation of bone bioactivity, *Bioceramics and Their Clinical Applications* (2008) 165–182. <https://doi.org/10.1533/9781845694227.1.165>.
- [23] K. Schuhladden, A.R. Boccaccini, Bioactive glass variants for tissue engineering: From the macro- to the nanoscale, *Bioceramics: From Macro to Nanoscale* (2021) 353–373. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102999-2.00015-6>.
- [24] E.A. Abou Neel, I. Ahmed, J.J. Blaker, A. Bismarck, A.R. Boccaccini, M.P. Lewis, S.N. Nazhat, J.C. Knowles, Effect of iron on the surface,

- degradation and ion release properties of phosphate-based glass fibres, *Acta Biomater* 1 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2005.05.001>.
- [25] J. Marchi, ed., *Biocompatible Glasses*, 53 (2016). <https://doi.org/10.1007/978-3-319-44249-5>.
- [26] J. Li, X. Li, J. Li, X. Pu, J. Wang, Z. Huang, G. Yin, Effects of incorporated vanadium and its chemical states on morphology and mesostructure of mesoporous bioactive glass particles, *Microporous and Mesoporous Materials* 319 (2021) 111061. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2021.111061>.
- [27] A. Houaoui, I. Lyyra, R. Agniel, E. Pauthe, J. Massera, M. Boissière, Dissolution, bioactivity and osteogenic properties of composites based on polymer and silicate or borosilicate bioactive glass, *Materials Science and Engineering: C* 107 (2020) 110340. <https://doi.org/10.1016/J.MSEC.2019.110340>.
- [28] R. Moonesi Rad, D. Atila, Z. Evis, D. Keskin, A. Tezcaner, Development of a novel functionally graded membrane containing boron-modified bioactive glass nanoparticles for guided bone regeneration, *J Tissue Eng Regen Med* 13 (2019) 1331–1345. <https://doi.org/10.1002/TERM.2877>.
- [29] L. Xia, W. Ma, Y. Zhou, Z. Gui, A. Yao, D. Wang, A. Takemura, M. Uemura, K. Lin, Y. Xu, Stimulatory Effects of Boron Containing Bioactive Glass on Osteogenesis and Angiogenesis of Polycaprolactone: In Vitro Study, *Biomed Res Int* 2019 (2019). <https://doi.org/10.1155/2019/8961409>.
- [30] S. Chen, M. Michálek, D. Galusková, M. Michálková, P. Švančárek, A. Talimian, H. Kaňková, J. Kraxner, K. Zheng, L. Liverani, D. Galusek, A.R. Boccaccini, Multi-targeted B and Co co-doped 45S5 bioactive glasses with angiogenic potential for bone regeneration, *Materials Science and Engineering: C* 112 (2020) 110909. <https://doi.org/10.1016/J.MSEC.2020.110909>.
- [31] S. Prasad S., S. Datta, T. Adarsh, P. Diwan, K. Annapurna, B. Kundu, K. Biswas, Effect of boron oxide addition on structural, thermal, in vitro bioactivity and antibacterial properties of bioactive glasses in the base S53P4 composition, *J Non Cryst Solids* 498 (2018) 204–215. <https://doi.org/10.1016/J.JNONCRY SOL.2018.06.027>.
- [32] Y.M. Wang, S.Y. Wu, S.J. Jiang, Y.J. Luo, Q.S. Zhu, M. Han, Investigations of defect structures for V⁴⁺ in CBPB glasses with distinct V₂O₅ contents, *J Non Cryst Solids* 566 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.120879>.
- [33] G. Ori, M. Montorsi, A. Pedone, C. Siligardi, Insight into the structure of vanadium containing glasses: A molecular dynamics study, in: *J Non Cryst Solids*, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.02.002>.
- [34] N. Kilcup, S. Gaynard, U. Werner-Zwanziger, E. Tonkopi, J. Hayes, D. Boyd, Stimulation of apoptotic pathways in liver cancer cells: An alternative perspective on the biocompatibility and the utility of biomedical glasses, *J Biomater Appl* 30 (2016). <https://doi.org/10.1177/0885328215621663>.

- [35] N.S. Vedeanu, D.A. Magdas, The influence of some transition metal ions in lead- and calcium-phosphate glasses, *J Alloys Compd* 534 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.04.079>.
- [36] A.M. Deliormanlı, H. Seda Vatansever, H. Yesil, F. Özdal-Kurt, In vivo evaluation of cerium, gallium and vanadium-doped borate-based bioactive glass scaffolds using rat subcutaneous implantation model, *Ceram Int* 42 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.04.033>.
- [37] E.G. Elbasuoni, A.M. Abdelghany, Y.M. Moustafa, G. El-Damrawi, Borate speciation and structural studies of vanadium ion doping in borate bioglass, *Appl Phys A Mater Sci Process* 130 (2024). <https://doi.org/10.1007/s00339-023-07272-y>.
- [38] A. Singh, P. Goswami, B. Koch, P. Singh, R. Pyare, Study of Human Osteosarcoma Cell Line Growth, Hemocompatibility, In-vitro Analysis and Physical Properties of V₂O₅ Substituted Borosilicate Glass, *Silicon* (2024) 1–15. <https://doi.org/10.1007/S12633-024-02849-5/METRICS>.
- [39] J. Li, X. Li, J. Li, X. Pu, J. Wang, Z. Huang, G. Yin, Effects of incorporated vanadium and its chemical states on morphology and mesostructure of mesoporous bioactive glass particles, *Microporous and Mesoporous Materials* 319 (2021) 111061. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2021.111061>.
- [40] A.M. Deliormanli, In vitro assessment of degradation and mineralisation of V₂O₅ substituted borate bioactive glass scaffolds, *Materials Technology* 29 (2014). <https://doi.org/10.1179/1753555714Y.0000000167>.
- [41] K.E. Moyer, A.A. Saba, R.M. Hauck, H.P. Ehrlich, Systemic vanadate ingestion modulates rat tendon repair, *Exp Mol Pathol* 75 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0014-4800\(03\)00031-5](https://doi.org/10.1016/S0014-4800(03)00031-5).
- [42] A. Shearer, M. Molinaro, M. Montazerian, J.J. Sly, M. Miola, F. Bains, J.C. Mauro, The unexplored role of alkali and alkaline earth elements (ALAEs) on the structure, processing, and biological effects of bioactive glasses, *Biomater Sci* 12 (2024) 2521–2560. <https://doi.org/10.1039/D3BM01338C>.
- [43] S. Omidian, M. Haghbin Nazarpak, Z. Bagher, F. Moztafzadeh, The effect of vanadium ferrite doping on the bioactivity of mesoporous bioactive glass-ceramics, *RSC Adv* 12 (2022) 25639–25653. <https://doi.org/10.1039/D2RA04786A>.
- [44] A.F.K. IBADI, SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BONE CEMENT BASED ON NEW BIOACTIVE GLASS CERAMIC WITH PMMA MATERIALS, (2023). <http://acikerisim.karabuk.edu.tr:8080/xmlui/handle/123456789/2880> (accessed December 10, 2023).
- [45] J.C. Mauro, E.D. Zanotto, Two Centuries of Glass Research: Historical Trends, Current Status, and Grand Challenges for the Future, *Int J Appl Glass Sci* 5 (2014). <https://doi.org/10.1111/ijag.12087>.

- [46] K.K. Gorantla, S. Shaik, A.B.T. Puttaranga Settee, Simulation of Various Wall and Window Glass Material for Energy Efficient Building Design, *Key Eng Mater* 692 (2016) 9–16. <https://doi.org/10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/KEM.692.9>.
- [47] X. Lu, L. Deng, S. Kerisit, J. Du, Structural role of ZrO₂ and its impact on properties of boroaluminosilicate nuclear waste glasses, *Npj Materials Degradation* 2:1 2 (2018) 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41529-018-0041-6>.
- [48] M.R. Cicconi, D.R. Neuville, *Springer Handbook of Glass*, Springer Handbook of Glass (2019) 771–812. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-93728-1>.
- [49] W.D. Callister, D.G. Rethwisch, *Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated Approach*, Wiley (2015).
- [50] J.E. Shelby, *Introduction to Glass Science and Technology - Second Edition*, 2005.
- [51] E.D. Zanotto, J.C. Mauro, The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate, *J Non Cryst Solids* 471 (2017) 490–495. <https://doi.org/10.1016/J.JNONCRY SOL.2017.05.019>.
- [52] J.E. Shelby, *Introduction to Glass Science and Technology*, Introduction to Glass Science and Technology (2020). <https://doi.org/10.1039/9781839169229>.
- [53] D.R. Cassar, A.C.P.L.F. de Carvalho, E.D. Zanotto, Predicting glass transition temperatures using neural networks, *Acta Mater* 159 (2018) 249–256. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2018.08.022>.
- [54] D.S. Sanditov, M.I. Ojovan, M. V. Darmaev, Glass transition criterion and plastic deformation of glass, *Physica B Condens Matter* 582 (2020) 411914. <https://doi.org/10.1016/J.PHYSB.2019.411914>.
- [55] J.M.D. Lane, Cooling rate and stress relaxation in silica melts and glasses via microsecond molecular dynamics, *Phys Rev E Stat Nonlin Soft Matter Phys* 92 (2015). <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.92.012320>.
- [56] B. Mahato, V.O. Babarinde, S.G. Abaimov, S. V. Lomov, I. Akhatov, Interface strength of glass fibers in polypropylene: Dependence on the cooling rate and the degree of crystallinity, *Polym Compos* 41 (2020) 1310–1322. <https://doi.org/10.1002/PC.25456>.
- [57] X. Li, W. Song, K. Yang, N.M.A. Krishnan, B. Wang, M.M. Smedskjaer, J.C. Mauro, G. Sant, M. Balonis, M. Bauchy, Cooling rate effects in sodium silicate glasses: Bridging the gap between molecular dynamics simulations and experiments, *Journal of Chemical Physics* 147 (2017). <https://doi.org/10.1063/1.4998611>.
- [58] W.H. Zachariasen, The atomic arrangement in glass, *J Am Chem Soc* 54 (1932) 3841–3851. <https://doi.org/https://dx.doi.org/10.1021/ja01349a006>.

- [59] L. Heuser, M. Nofz, Alkali and alkaline earth zinc and lead borate glasses: Structure and properties, *Journal of Non-Crystalline Solids: X* 15 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.nocx.2022.100109>.
- [60] B.M. Al-Hasni, G. Mountjoy, E. Barney, Atomic structure of sodium iron phosphate glasses, *Int J Appl Glass Sci* 12 (2021). <https://doi.org/10.1111/ijag.15865>.
- [61] W.L. Konijnendijk, J.M. Stevels, The structure of borate glasses studied by Raman scattering, *J Non Cryst Solids* 18 (1975). [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(75\)90137-4](https://doi.org/10.1016/0022-3093(75)90137-4).
- [62] A.C. Wright, B.A. Shakhmatkin, N.M. Vedishcheva, The chemical structure of oxide glasses: A concept consistent with neutron scattering studies?, *Glass Physics and Chemistry* 27 (2001) 97–113. <https://doi.org/10.1023/A:1011366508857/METRICS>.
- [63] Y. Xiang, J. Du, Effect of strontium substitution on the structure of 45S5 bioglasses, *Chemistry of Materials* 23 (2011) 2703–2717. <https://doi.org/https://dx.doi.org/10.1021/cm102889q>.
- [64] L. Lichtenstein, M. Heyde, H.J. Freund, Atomic arrangement in two-dimensional silica: From crystalline to vitreous structures, *Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012) 20426–20432. <https://doi.org/https://dx.doi.org/10.1021/jp3062866>.
- [65] K.M. Burson, P. Schlexer, C. Büchner, L. Lichtenstein, M. Heyde, H.J. Freund, Characterizing Crystalline-Vitreous Structures: From Atomically Resolved Silica to Macroscopic Bubble Rafts, *J Chem Educ* 92 (2015). <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.5b00056>.
- [66] D.S. Brauer, Bioactive Glasses—Structure and Properties, *Angewandte Chemie International Edition* 54 (2015) 4160–4181. <https://doi.org/10.1002/ANIE.201405310>.
- [67] J. Rumble, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, *J Mol Struct* 268 (2020).
- [68] Z. Zhang, E.S. Penev, B.I. Yakobson, Two-dimensional boron: Structures, properties and applications, *Chem Soc Rev* 46 (2017). <https://doi.org/10.1039/c7cs00261k>.
- [69] L. Deng, J. Du, Development of boron oxide potentials for computer simulations of multicomponent oxide glasses, *Journal of the American Ceramic Society* 102 (2019) 2482–2505. <https://doi.org/10.1111/JACE.16082>.
- [70] J. Yan, L. Deng, L. Hu, Research Progresses on Structures and Properties of Phosphate Glasses, *Kuei Suan Jen Hsueh Pao/Journal of the Chinese Ceramic Society* 50 (2022). <https://doi.org/10.14062/j.issn.0454-5648.20211033>.
- [71] Y. Xia, C. Calahoo, B.P. Rodrigues, K. Griebenow, L. Graewe, L. Wondraczek, Structure and properties of cerium phosphate and silicophosphate glasses, *Journal of the American Ceramic Society* 106 (2023). <https://doi.org/10.1111/jace.18936>.

- [72] S. Cheng, Structures of Sodium Silicate Glass, *Non-Metallic Material Science* 3 (2021). <https://doi.org/10.30564/nmms.v3i2.4070>.
- [73] B.C. Bunker, G.W. Arnold, D.E. Day, P.J. Bray, The effect of molecular structure on borosilicate glass leaching, *J Non Cryst Solids* 87 (1986). [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(86\)80080-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(86)80080-1).
- [74] J.W. Lim, M.L. Schmitt, R.K. Brow, S.W. Yung, Properties and structures of tin borophosphate glasses, *J Non Cryst Solids* 356 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.02.019>.
- [75] P.T. Freudenberger, R.L. Blatt, R.E. Youngman, R.K. Brow, Network structures and the properties of Na-Ca-Sr-borophosphate glasses, *J Non Cryst Solids* 600 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121966>.
- [76] R.E. Youngman, J.W. Zwanziger, Network modification in potassium borate glasses: Structural studies with NMR and Raman spectroscopies, *Journal of Physical Chemistry* 100 (1996). <https://doi.org/10.1021/jp961439+>.
- [77] J.E. SHELBY, Thermal Expansion of Alkali Borate Glasses, *Journal of the American Ceramic Society* 66 (1983). <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1983.tb10023.x>.
- [78] O.N. Koroleva, M. V. Shtenberg, The structure of glasses $M_2O-B_2O_3$ (M – Li, Na, K): Estimation of thermodynamic characteristics of alkali borates and physicochemical modeling, *J Non Cryst Solids* 601 (2023) 122053. <https://doi.org/10.1016/J.JNONCRY SOL.2022.122053>.
- [79] G. Gorecki, Iron phosphate coatings - composition and corrosion resistance, *Corrosion* 48 (1992). <https://doi.org/10.5006/1.3315980>.
- [80] L. Zhang, R.K. Brow, A Raman study of iron-phosphate crystalline compounds and glasses, *Journal of the American Ceramic Society* 94 (2011). <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04486.x>.
- [81] B.C. Sales, L.A. Boatner, J.O. Ramey, Chromatographic studies of the structures of amorphous phosphates: a review, *J Non Cryst Solids* 263 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00644-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00644-4).
- [82] R.K. Brow, Review: the structure of simple phosphate glasses, *J Non Cryst Solids* 263 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00620-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00620-1).
- [83] B.C. Bunker, G.W. Arnold, J.A. Wilder, Phosphate glass dissolution in aqueous solutions, *J Non Cryst Solids* 64 (1984). [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(84\)90184-4](https://doi.org/10.1016/0022-3093(84)90184-4).
- [84] P.J. Flory, Random Reorganization of Molecular Weight Distribution in Linear Condensation Polymers, *J Am Chem Soc* 64 (1942). <https://doi.org/10.1021/ja01261a049>.
- [85] L.Y. Zhang, H. Li, L.L. Hu, Statistical approach to modeling relationships of composition – structure – property I: Alkaline earth phosphate glasses, *J Alloys Compd* 734 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.007>.

- [86] Y. HAKAMATSUKA, N. YONEDA, T. TSUCHIYA, Electrical Properties of Vanadium Borophosphate Glasses, *Journal of the Ceramic Association, Japan* 89 (1981) 461–470. https://doi.org/10.2109/jcersj1950.89.1033_461.
- [87] P.T. Freudenberger, R.L. Blatt, R.K. Brow, Dissolution rates of borophosphate glasses in deionized water and in simulated body fluid, *Journal of Non-Crystalline Solids: X* 18 (2023) 100181. <https://doi.org/10.1016/J.NOCX.2023.100181>.
- [88] S. Patel, R.K. Samudrala, S. Palakurthy, B. Manavathi, R. Gujjala, A.A. P, In vitro evaluation and mechanical studies of MgO added borophosphate glasses for biomedical applications, *Ceram Int* 48 (2022) 12625–12634. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2022.01.130>.
- [89] A.M. Fayad, M. Abdel-Baki, G.T. El-Bassyouni, M.M. Farag, M.M. Ahmed, Modifying of physical, biodegradation, drug delivery characteristics of bioactive borophosphate glass by addition of molybdenum, *Mater Chem Phys* 317 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129115>.
- [90] A.F.S. Pereira, O.C. da Silva Neto, T.G. Dias, A.S. Reis, F. Pedrochi, A. Steimacher, M.J. Barboza, The role of MgO on physical and bioactive properties of borophosphate glasses for biomedical applications, *Ceram Int* 50 (2024) 17532–17543. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2024.02.241>.
- [91] D. Larink, H. Eckert, M. Reichert, S.W. Martin, Mixed network former effect in ion-conducting alkali borophosphate glasses: Structure/property correlations in the system $[M_2O]_{1/3}[(B_2O_3)_x(P_2O_5)_{1-x}]_{2/3}$ (M = Li, K, Cs), *Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012). <https://doi.org/10.1021/jp307085t>.
- [92] S. Elbers, W. Strojek, L. Koudelka, H. Eckert, Site connectivities in silver borophosphate glasses: New results from $^{11}B\{^{31}P\}$ and $^{31}P\{^{11}B\}$ rotational echo double resonance NMR spectroscopy, *Solid State Nucl Magn Reson* 27 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2004.08.007>.
- [93] D. Carta, J.C. Knowles, P. Guerry, M.E. Smith, R.J. Newport, Sol-gel synthesis and structural characterisation of P_2O_5 - B_2O_3 - Na_2O glasses for biomedical applications, *J Mater Chem* 19 (2009). <https://doi.org/10.1039/b813288g>.
- [94] N. Sharmin, M.S. Hasan, C.D. Rudd, D. Boyd, U. Werner-Zwanziger, I. Ahmed, A.J. Parsons, Effect of boron oxide addition on the viscosity-temperature behaviour and structure of phosphate-based glasses, *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 105 (2017). <https://doi.org/10.1002/jbm.b.33610>.
- [95] A.M. Abdelghany, H.A. Elbatal, L.K. Marei, Optical and shielding behavior studies of vanadium-doped lead borate glasses, *Radiation Effects and Defects in Solids* 167 (2012) 49–58. <https://doi.org/10.1080/10420150.2011.629418>.
- [96] B. Yang, J. He, G. Zhang, J. Guo, *Vanadium: Extraction, Manufacturing and Applications*, Elsevier, 2020. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818898-9.00019-X>.

- [97] E. Ilik, G. Kilic, U.G. Issever, Synthesis of novel AgO-doped vanadium–borophosphate semiconducting glasses and investigation of their optical, structural, and thermal properties, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 31 (2020). <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03432-5>.
- [98] N. Laorodphan, P. Pooddee, P. Kidkhunthod, P. Kunthadee, W. Tapala, R. Puntharod, Boron and pentavalent vanadium local environments in binary vanadium borate glasses, *J Non Cryst Solids* 453 (2016) 118–124. <https://doi.org/10.1016/J.JNONCRY SOL.2016.10.005>.
- [99] N. Laorodphan, P. Pooddee, P. Kidkhunthod, P. Kunthadee, W. Tapala, R. Puntharod, Boron and pentavalent vanadium local environments in binary vanadium borate glasses, *J Non Cryst Solids* 453 (2016) 118–124. <https://doi.org/10.1016/J.JNONCRY SOL.2016.10.005>.
- [100] G.D. Khattak, A. Mekki, L.E. Wenger, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and magnetic susceptibility studies of vanadium phosphate glasses, *J Non Cryst Solids* 355 (2009) 2148–2155. <https://doi.org/10.1016/J.JNONCRY SOL.2009.06.042>.
- [101] A. Madhu, N.S.A. EL-Gawaad, S.A.O. Abdallah, S.T. Dadami, B.G. Hegde, T. Uthayakumar, K. Kumar M B, S. N, Unravelling the conductivity behaviour of thermally stable Li₂O–Bi₂O₃–B₂O₃–P₂O₅ glasses embedded with V₂O₅, *Ceram Int* 49 (2023) 28781–28793. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2023.06.138>.
- [102] Q. Chen, Optical linear & nonlinearity and Faraday rotation study on V₂O₅ nanorod doped glass and glass-ceramic: Impact of optical basicity, *J Alloys Compd* 836 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155490>.
- [103] M. Sreenivasulu, V.K. Chavan, B. Rupa Venkateswara Rao, High Density and Thermal Stability of Vanadium-Doped Glass Material for Optical Bandpass Filter, *Arab J Sci Eng* 48 (2023). <https://doi.org/10.1007/s13369-022-07414-z>.
- [104] M.A. Algradee, A.B. Alwany, O.M. Samir, E.E. Saleh, T.M. El Sherbini, Structural, physical and optical properties of ZnO-V₂O₅-P₂O₅ glass system, *J Non Cryst Solids* 589 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121664>.
- [105] S.C. Colak, The effect of V₂O₅/MgO substitution on SiO₂-Na₂O-CaO-ZnO–MgO glass structure, *Optik (Stuttg)* 271 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2022.170022>.
- [106] S.Y. Marzouk, F.H. Elbatal, Ultraviolet-visible absorption of gamma-irradiated transition metal ions doped in sodium metaphosphate glasses, *Nucl Instrum Methods Phys Res B* 248 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2006.01.070>.
- [107] A.M.A. Nassar, N.A. Ghoneim, Vanadium contribution in different glasses in view of the ligand field theory, *J Non Cryst Solids* 46 (1981). [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(81\)90159-9](https://doi.org/10.1016/0022-3093(81)90159-9).
- [108] R.V.S.S.N. Ravikumar, V. Rajagopal Reddy, A. V. Chandrasekhar, B.J. Reddy, Y.P. Reddy, P.S. Rao, Tetragonal site of transition metal ions doped

- sodium phosphate glasses, *J Alloys Compd* 337 (2002).
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01963-6](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01963-6).
- [109] F.H. El Batal, A.A. El Kheshen, M.A. Azooz, S.M. Abo-Naf, Gamma ray interaction with lithium diborate glasses containing transition metals ions, *Opt Mater (Amst)* 30 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2007.03.010>.
- [110] S.Y. Marzouk, F.H. Elbatal, A.M. Salem, S.M. Abo-Naf, Absorption spectra of gamma-irradiation TM-doped cabal glasses, *Opt Mater (Amst)* 29 (2007).
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2006.07.004>.
- [111] F.H. Elbatal, M.A. Azooz, S.Y. Marzouk, γ -ray interaction with bioglasses containing transition metal ions, *Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B* 47 (2006).
- [112] Y.S. Rammah, F.I. El-Agawany, K.A. Mahmoud, R. El-Mallawany, E. Ilik, G. Kilic, FTIR, UV–Vis–NIR spectroscopy, and gamma rays shielding competence of novel ZnO-doped vanadium borophosphate glasses, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 31 (2020). <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03440-5>.
- [113] D.R. Wing, A.G. Clare, L.E. Jones, The Effects of Vanadium Additions on the Surface Tension of Soda Lime Silicate Melts, *Ceramic Transactions* 141 (2004) 135–152. <https://doi.org/10.1002/9781118405949.CH13>.
- [114] F.H. ElBatal, Y.M. Hamdy, S.Y. Marzouk, Gamma ray interactions with V2O5-doped sodium phosphate glasses, *Mater Chem Phys* 112 (2008).
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.07.005>.
- [115] H.A. Elbatal, N.A. Ghoneim, Absorption spectra of gamma-irradiated sodium phosphate glasses containing vanadium, *Nucl Instrum Methods Phys Res B* 124 (1997). [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(96\)00830-0](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(96)00830-0).
- [116] A. Mekki, G.D. Khattak, D. Holland, M. Chinkhota, L.E. Wenger, Structure and magnetic properties of vanadium-sodium silicate glasses, *J Non Cryst Solids* 318 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(02\)01883-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01883-5).
- [117] K. Srinivasulu, I. Omkaram, H. Obeid, A.S. Kumar, J.L. Rao, Structural investigations on sodium-lead borophosphate glasses doped with vanadyl ions, *J Phys Chem A* 116 (2012) 3547–3555. <https://doi.org/10.1021/JP210398K>.
- [118] A.R. Dhobale, M. Mohapatra, V. Natarajan, S. V. Godbole, Synthesis and photoluminescence investigations of the white light emitting phosphor, vanadate garnet, Ca₂NaMg₂V₃O₁₂ co-doped with Dy and Sm, *J Lumin* 132 (2012).
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.09.004>.
- [119] H. Wen, P.A. Tanner, Optical properties of 3d transition metal ion-doped sodium borosilicate glass, *J Alloys Compd* 625 (2015).
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.11.094>.
- [120] R. I, A. Ingle, V. Raghuvanshi, H.D. Shashikala, H.S. Nagaraja, Influence of V2O5 addition as a dopant and dispersed content in barium

- borophosphate glass on structural and optical properties, *Ceram Int* 50 (2024).
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.02.246>.
- [121] H. Li, H. Lin, W. Chen, L. Luo, IR and Raman investigation on the structure of (100-x)[0.33B₂O₃-0.67ZnO]-xV₂O₅ glasses, *J Non Cryst Solids* 352 (2006).
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2006.03.073>.
- [122] U. Hoppe, N.P. Wyckoff, M.L. Schmitt, R.K. Brow, A. Schöps, A.C. Hannon, Structure of V₂O₅-P₂O₅ glasses by X-ray and neutron diffraction, *J Non Cryst Solids* 358 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2011.09.038>.
- [123] I. Farooq, S. Ali, S. Husain, E. Khan, R.G. Hill, Bioactive glasses-structure and applications, in: *Advanced Dental Biomaterials*, 2019.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102476-8.00017-7>.
- [124] T.S. Hin, *Engineering Materials for Biomedical Applications*, 1 (2004).
<https://doi.org/10.1142/5673>.
- [125] J. Park, R.S. Lakes, *Biomaterials: An introduction: Third edition*, 2007.
<https://doi.org/10.1007/978-0-387-37880-0>.
- [126] C.I. Codrea, A.M. Croitoru, C.C. Baciuc, A. Melinescu, D. Ficai, V. Fruth, A. Ficai, Advances in Osteoporotic Bone Tissue Engineering, *Journal of Clinical Medicine* 2021, Vol. 10, Page 253 10 (2021) 253.
<https://doi.org/10.3390/JCM10020253>.
- [127] osteogenic, (n.d.).
- [128] T.J. Blokhuis, J.J.C. Arts, Bioactive and osteoinductive bone graft substitutes: Definitions, facts and myths, *Injury* 42 (2011).
<https://doi.org/10.1016/j.injury.2011.06.010>.
- [129] J.R. Jones, Review of bioactive glass: From Hench to hybrids, *Acta Biomater* 9 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2012.08.023>.
- [130] L.L. Hench, Bioceramics: From Concept to Clinic, *Journal of the American Ceramic Society* 74 (1991) 1487–1510. <https://doi.org/10.1111/J.1151-2916.1991.TB07132.X>.
- [131] L.L. Hench, J.M. Polak, Third-generation biomedical materials, *Science* (1979) 295 (2002). <https://doi.org/10.1126/science.1067404>.
- [132] M. Vallet-Regí, E. Ruiz-Hernández, Bioceramics: From bone regeneration to cancer nanomedicine, *Advanced Materials* 23 (2011).
<https://doi.org/10.1002/adma.201101586>.
- [133] V. Campana, G. Milano, E. Pagano, M. Barba, C. Cicione, G. Salonna, W. Lattanzi, G. Logroscino, Bone substitutes in orthopaedic surgery: from basic science to clinical practice, *J Mater Sci Mater Med* 25 (2014).
<https://doi.org/10.1007/s10856-014-5240-2>.

- [134] M. Bohner, B.L.G. Santoni, N. Döbelin, β -tricalcium phosphate for bone substitution: Synthesis and properties, *Acta Biomater* 113 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2020.06.022>.
- [135] L.L. Hench, J. Wilson, *An Introduction to Bioceramics*, 1993. <https://doi.org/10.1142/2028>.
- [136] G. Kaur, V. Kumar, F. Baino, J.C. Mauro, G. Pickrell, I. Evans, O. Bretcanu, Mechanical properties of bioactive glasses, ceramics, glass-ceramics and composites: State-of-the-art review and future challenges, *Materials Science and Engineering C* 104 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.109895>.
- [137] X. Luo, D. Barbieri, N. Davison, Y. Yan, J.D. De Bruijn, H. Yuan, Zinc in calcium phosphate mediates bone induction: In vitro and in vivo model, *Acta Biomater* 10 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2013.10.011>.
- [138] J.E. Gough, P. Christian, C.A. Scotchford, I.A. Jones, Long-term craniofacial osteoblast culture on a sodium phosphate and a calcium/sodium phosphate glass, *J Biomed Mater Res A* 66 (2003). <https://doi.org/10.1002/jbm.a.10574>.
- [139] 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>.
- [140] A.L.B. Maçon, T.B. Kim, E.M. Valliant, K. Goetschius, R.K. Brow, D.E. Day, A. Hoppe, A.R. Boccaccini, I.Y. Kim, C. Ohtsuki, T. Kokubo, A. Osaka, M. Vallet-Regí, D. Arcos, L. Fraile, A.J. Salinas, A. V. Teixeira, Y. Vueva, R.M. Almeida, M. Miola, C. Vitale-Brovarone, E. Verné, W. Höland, J.R. Jones, A unified in vitro evaluation for apatite-forming ability of bioactive glasses and their variants, *J Mater Sci Mater Med* 26 (2015). <https://doi.org/10.1007/s10856-015-5403-9>.
- [141] A. Oyane, H.M. Kim, T. Furuya, T. Kokubo, T. Miyazaki, T. Nakamura, Preparation and assessment of revised simulated body fluids, *J Biomed Mater Res A* 65 (2003). <https://doi.org/10.1002/jbm.a.10482>.
- [142] F. Baino, S. Hamzehlou, S. Kargozar, Bioactive glasses: Where are we and where are we going?, *J Funct Biomater* 9 (2018). <https://doi.org/10.3390/jfb9010025>.
- [143] N.J. Thyparambil, L.C. Gutgesell, C.C. Hurley, L.E. Flowers, D.E. Day, J.A. Semon, Adult stem cell response to doped bioactive borate glass, *J Mater Sci Mater Med* 31 (2020). <https://doi.org/10.1007/s10856-019-6353-4>.
- [144] S. Aqdim, M. Naji, A. Chakir, A. El Bouari, Design, synthesis and structural properties of borate glasses: Towards an alkali-free bioactive glass, *J Non Cryst Solids* 597 (2022) 121876. <https://doi.org/10.1016/J.JNONCRY SOL.2022.121876>.
- [145] S. Patel, P.A. Azeem, B. Manavathi, A. Adhikari, C. Padala, In-vitro biomineralization, mechanical properties and drug release efficacy of tantalum containing borophosphate bioactive glasses, *J Drug Deliv Sci Technol* 84 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2023.104436>.

- [146] A.C. Wright, My Borate Life: An Enigmatic Journey, *Int J Appl Glass Sci* 6 (2015). <https://doi.org/10.1111/ijag.12113>.
- [147] Y. Shaharyar, E. Wein, J.J. Kim, R.E. Youngman, F. Muñoz, H.W. Kim, A. Tilocca, A. Goel, Structure-solubility relationships in fluoride-containing phosphate based bioactive glasses, *J Mater Chem B* 3 (2015) 9360–9373. <https://doi.org/10.1039/C5TB01494H>.
- [148] D.A. Magdas, O. Cozar, V. Chis, I. Ardelean, N. Vedeanu, The structural dual role of Fe₂O₃ in some lead-phosphate glasses, *Vib Spectrosc* 48 (2008) 251–254. <https://doi.org/10.1016/J.VIBSPEC.2008.02.016>.
- [149] P. Wray, Cotton candy' that heals? Borate glass nanofibers look promising, *American Ceramic Society Bulletin* 90 (2011).
- [150] L. Bi, M.N. Rahaman, D.E. Day, Z. Brown, C. Samujh, X. Liu, A. Mohammadkhan, 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). <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2013.04.043>.
- [151] E.A. Abdik, H. Abdik, P.N. Taşlı, A.A.H. Deniz, F. Şahin, Suppressive Role of Boron on Adipogenic Differentiation and Fat Deposition in Human Mesenchymal Stem Cells, *Biol Trace Elem Res* 188 (2019). <https://doi.org/10.1007/s12011-018-1428-5>.
- [152] D.E. Day, J.E. White, R.F. Brown, K.D. McMennamin, Transformation of borate glasses into biologically useful materials, in: *Glass Technology*, 2003.
- [153] J.B. Park, Y.C. Fung, Biomaterials, an Introduction, *J Biomech Eng* 102 (1980). <https://doi.org/10.1115/1.3138215>.
- [154] U. Kneser, D.J. Schaefer, E. Polykandriotis, R.E. Horch, Tissue engineering of bone: The reconstructive surgeon's point of view, *J Cell Mol Med* 10 (2006). <https://doi.org/10.1111/j.1582-4934.2006.tb00287.x>.
- [155] X. Li, X. Wang, X. Jiang, M. Yamaguchi, A. Ito, Y. Bando, D. Golberg, Boron nitride nanotube-enhanced osteogenic differentiation of mesenchymal stem cells, *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 104 (2016). <https://doi.org/10.1002/jbm.b.33391>.
- [156] 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). [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00547-7](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00547-7).
- [157] K. Franks, I. Abrahams, J.C. Knowles, Development of soluble glasses for biomedical use part I: In vitro solubility measurement, *J Mater Sci Mater Med* 11 (2000). <https://doi.org/10.1023/A:1008949527695>.

- [158] 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). <https://doi.org/10.1002/jbm.820240607>.
- [159] E.A. Abou Neel, I. Ahmed, J. Pratten, S.N. Nazhat, J.C. Knowles, Characterisation of antibacterial copper releasing degradable phosphate glass fibres, *Biomaterials* 26 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.07.024>.
- [160] J. Choueka, J.L. Charvet, H. Alexander, Y.H. Oh, G. Joseph, N.C. Blumenthal, W.C. LaCourse, Effect of annealing temperature on the degradation of reinforcing fibers for absorbable implants, *J Biomed Mater Res* 29 (1995). <https://doi.org/10.1002/jbm.820291102>.
- [161] J.E. Gough, P. Christian, C.A. Scotchford, C.D. Rudd, I.A. Jones, Synthesis, degradation, and in vitro cell responses of sodium phosphate glasses for craniofacial bone repair, *J Biomed Mater Res* 59 (2002). <https://doi.org/10.1002/jbm.10020>.
- [162] J. Massera, Y. Shpotyuk, F. Sabatier, T. Jouan, C. Boussard-Plédel, C. Roiland, B. Bureau, L. Petit, N.G. Boetti, D. Milanese, L. Hupa, Processing and characterization of novel borophosphate glasses and fibers for medical applications, *J Non Cryst Solids* 425 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.05.028>.
- [163] D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, S.R. Crouch, *Fundamentals of analytical chemistry.*, (n.d.) 933. https://books.google.com/books/about/Fundamentals_of_Analytical_Chemistry.html?hl=pt-BR&id=kGI4EAAAQBAJ (accessed July 2, 2024).
- [164] F.H. ALBEE, H.F. MORRISON, STUDIES IN BONE GROWTH: TRIPLE CALCIUM PHOSPHATE AS A STIMULUS TO OSTEOGENESIS, *Ann Surg* 71 (1920) 32-39. <https://doi.org/10.1097/00000658-192001000-00006>.
- [165] J. V. Rau, I. Antoniac, G. Cama, V.S. Komlev, A. Ravaglioli, Bioactive Materials for Bone Tissue Engineering, *Biomed Res Int* 2016 (2016). <https://doi.org/10.1155/2016/3741428>.
- [166] A. Shearer, M. Montazerian, J.C. Mauro, Modern definition of bioactive glasses and glass-ceramics, *J Non Cryst Solids* 608 (2023) 122228. <https://doi.org/10.1016/J.JNONCRY SOL.2023.122228>.
- [167] H. Fu, M.N. Rahaman, D.E. Day, Effect of process variables on the microstructure of hollow hydroxyapatite microspheres prepared by a glass conversion method, *Journal of the American Ceramic Society* 93 (2010). <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03833.x>.
- [168] Y. Yu, Z. Bacsik, M. Edén, Contrasting in vitro apatite growth from bioactive glass surfaces with that of spontaneous precipitation, *Materials* 11 (2018). <https://doi.org/10.3390/ma11091690>.

- [169] M. Montazerian, E.D. Zanotto, A guided walk through Larry Hench's monumental discoveries, *Journal of Materials Science* 2017 52:15 52 (2017) 8695–8732. <https://doi.org/10.1007/S10853-017-0804-4>.
- [170] Y. Gu, W. Xiao, L. Lu, W. Huang, M.N. Rahaman, D. Wang, Kinetics and mechanisms of converting bioactive borate glasses to hydroxyapatite in aqueous phosphate solution, *J Mater Sci* 46 (2011). <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4792-x>.
- [171] S.W. Ha, M. Neale Weitzmann, G.R. Beck, Bioactive silica nanoparticles promote osteoblast differentiation through stimulation of autophagy and direct association with LC3 and p62, *ACS Nano* 8 (2014). <https://doi.org/10.1021/nn5009879>.
- [172] I.J. Hidi, G. Melinte, R. Stefan, M. Bindea, L. Baia, The study of the structure and bioactivity of the $B_2O_3 \cdot Na_2O \cdot P_2O_5$ system, *Journal of Raman Spectroscopy* 44 (2013) 1187–1194. <https://doi.org/10.1002/JRS.4330>.
- [173] K. Magyari, R. Stefan, D.C. Vodnar, A. Vulpoi, L. Baia, The silver influence on the structure and antibacterial properties of the bioactive $10B_2O_3 \cdot 30Na_2O \cdot 60P_2O_5$ glass, *J Non Cryst Solids* 402 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.05.033>.
- [174] C. Wu, W. Fan, M. Gelinsky, Y. Xiao, P. Simon, R. Schulze, T. Doert, Y. Luo, G. Cuniberti, Bioactive SrO-SiO₂ glass with well-ordered mesopores: Characterization, physiochemistry and biological properties, *Acta Biomater* 7 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.12.018>.
- [175] I.J. Hidi, G. Melinte, R. Stefan, M. Bindea, L. Baia, The study of the structure and bioactivity of the $B_2O_3 \cdot Na_2O \cdot P_2O_5$ system, *Journal of Raman Spectroscopy* 44 (2013) 1187–1194. <https://doi.org/10.1002/JRS.4330>.
- [176] X. Han, D.E. Day, Reaction of sodium calcium borate glasses to form hydroxyapatite, *J Mater Sci Mater Med* 18 (2007). <https://doi.org/10.1007/s10856-007-3053-2>.
- [177] S. V. Dorozhkin, Calcium orthophosphates (CaPO₄): Occurrence and properties, *Morphologie* 101 (2017) 125–142. <https://doi.org/10.1016/J.MORPHO.2017.03.007>.
- [178] F. Bakan, A systematic study of the effect of pH on the initialization of Ca-deficient hydroxyapatite to β -TCP nanoparticles, *Materials* 12 (2019). <https://doi.org/10.3390/ma12030354>.
- [179] K. Salma, L. Berzina-Cimdina, N. Borodajenko, Calcium phosphate bioceramics prepared from wet chemically precipitated powders, *Processing and Application of Ceramics* 4 (2010). <https://doi.org/10.2298/pac1001045s>.
- [180] N. Eliaz, N. Metoki, Calcium phosphate bioceramics: A review of their history, structure, properties, coating technologies and biomedical applications, *Materials* 10 (2017). <https://doi.org/10.3390/ma10040334>.

- [181] C. Drouet, Apatite formation: Why it may not work as planned, and how to conclusively identify apatite compounds, *Biomed Res Int* 2013 (2013). <https://doi.org/10.1155/2013/490946>.
- [182] H. Michibata, Vanadium: Biochemical and molecular biological approaches, 2012. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-0913-3>.
- [183] 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, *ApPhA* 124 (2018) 110. <https://doi.org/10.1007/S00339-017-1526-9>.
- [184] A.M. Deliormanlı, S. Oguzlar, K. Ertekin, Photoluminescence and decay characteristics of cerium, gallium and vanadium - containing borate-based bioactive glass powders for bioimaging applications, *Ceram Int* 47 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.237>.
- [185] E. El-Meliegy, M.M. Farag, J.C. Knowles, Dissolution and drug release profiles of phosphate glasses doped with high valency oxides, *J Mater Sci Mater Med* 27 (2016) 1–10. <https://doi.org/10.1007/S10856-016-5711-8/METRICS>.
- [186] E. Zolotoyabko, *Basic Concepts of X-ray Diffraction*, 2014.
- [187] A. Moradi, S. Pramanik, F. Ataollahi, T. Kamarul, B. Pinguan-Murphy, Archimedes revisited: Computer assisted micro-volumetric modification of the liquid displacement method for porosity measurement of highly porous light materials, *Analytical Methods* 6 (2014). <https://doi.org/10.1039/c4ay00666f>.
- [188] 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>.
- [189] M.S.H. Akash, K. Rehman, Ultraviolet-Visible (UV-VIS) Spectroscopy, in: *Essentials of Pharmaceutical Analysis*, 2020. https://doi.org/10.1007/978-981-15-1547-7_3.
- [190] N.F. Mott, E.A. Davis, A. Lösche, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, in: *Kristall Und Technik Band 7, Heft 4*, 2022. <https://doi.org/10.1515/9783112653326-018>.
- [191] K. Srinivasulu, I. Omkaram, H. Obeid, A.S. Kumar, J.L. Rao, Structural investigations on sodium-lead borophosphate glasses doped with vanadyl ions, *Journal of Physical Chemistry A* 116 (2012) 3547–3555. https://doi.org/10.1021/JP210398K/ASSET/IMAGES/MEDIUM/JP-2011-10398K_0012.GIF.
- [192] Y.S. Hordieiev, A. V. Zaichuk, Structure, thermal and crystallization behavior of lead-bismuth silicate glasses, *Results in Materials* 19 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.rinma.2023.100442>.

- [193] D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, Principles of Instrumental Analysis 7th Edition, Pure and Applied Chemistry 88 (2016).
- [194] C. V. Raman, K.S. Krishnan, A new type of secondary radiation [11], Nature 121 (1928). <https://doi.org/10.1038/121501c0>.
- [195] N. Kerkouri, M. Haddad, M. Et-Tabirou, A. Chahine, L. Laânab, FTIR, Raman, EPR and optical absorption spectral studies on V₂O₅-doped cadmium phosphate glasses, Physica B Condens Matter 406 (2011) 3142–3148. <https://doi.org/10.1016/J.PHYSB.2011.04.057>.
- [196] A. Thipperudra, N. Nagaraja, M. Prashanthkumar, B. Arunkumar, DSC and FTIR Studies in Potassium, Strontium Doped Boro-Phosphate Glasses, Chemistry and Materials Research 12 (2020) 1–8. <https://doi.org/10.7176/CMR/12-2-01>.
- [197] 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). <https://doi.org/10.1016/j.joen.2010.10.001>.
- [198] 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>.
- [199] M. V. Berridge, A.S. Tan, Characterization of the Cellular Reduction of 3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide (MTT): Subcellular Localization, Substrate Dependence, and Involvement of Mitochondrial Electron Transport in MTT Reduction, Arch Biochem Biophys 303 (1993). <https://doi.org/10.1006/abbi.1993.1311>.
- [200] A.N. Saud, E. Koç, O. Özdemir, A novel strategy to synthesize bioactive glass based on the eutectic reaction of B₂O₃–K₂O, Ceram Int 49 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.11.093>.
- [201] C. Valgas, S.M. De Souza, E.F.A. Smânia, A. Smânia, Screening methods to determine antibacterial activity of natural products, Brazilian Journal of Microbiology 38 (2007). <https://doi.org/10.1590/S1517-83822007000200034>.
- [202] J. Du, A.N. Cormack, Atomistic Simulations of Glasses: Fundamentals and Applications, Atomistic Computer Simulations of Inorganic Glasses: Methodologies and Applications (2019) 1–530. <https://doi.org/10.1002/9781118939079>.
- [203] S. Sundararaman, L. Huang, S. Ispas, W. Kob, New interaction potentials for borate glasses with mixed network formers, Journal of Chemical Physics 152 (2020). <https://doi.org/https://dx.doi.org/10.1063/1.5142605>.
- [204] X. Feng, W. Yao, J. Li, Effect of B₂O₃ on the structure of CaO-Al₂O₃-B₂O₃ ternary melts: A molecular dynamics simulation, J Non Cryst Solids 574 (2021) 121141. <https://doi.org/10.1016/J.JNONCRY SOL.2021.121141>.

- [205] P. Sahu, A.A. Pente, M.D. Singh, I.A. Chowdhri, K. Sharma, M. Goswami, S.M. Ali, K.T. Shenoy, S. Mohan, Molecular Dynamics Simulation of Amorphous SiO₂, B₂O₃, Na₂O-SiO₂, Na₂O-B₂O₃, and Na₂O-B₂O₃-SiO₂ Glasses with Variable Compositions and with Cs₂O and SrO Dopants, *Journal of Physical Chemistry B* 123 (2019) 6290–6302. <https://doi.org/https://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b03026>.
- [206] L. Deng, X. Lu, J.D. Vienna, J. Du, Structures of Vanadium-Containing Silicate and Borosilicate Glasses: Vanadium Potential Development and MD Simulations, *J Non Cryst Solids* 575 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2021.121223>.
- [207] X. Lu, L. Deng, S.A. Saslow, H. Liu, C.J. Benmore, B.P. Parruzot, J.T. Reiser, S.H. Kim, J. V. Ryan, J.D. Vienna, J. Du, Vanadium Oxidation States and Structural Role in Aluminoborosilicate Glasses: An Integrated Experimental and Molecular Dynamics Simulation Study, *Journal of Physical Chemistry B* 125 (2021) 12365–12377. <https://doi.org/10.1021/ACS.JPCB.1C07134>.
- [208] A.P. Thompson, H.M. Aktulga, R. Berger, D.S. Bolintineanu, W.M. Brown, P.S. Crozier, P.J. in 't Veld, A. Kohlmeyer, S.G. Moore, T.D. Nguyen, R. Shan, M.J. Stevens, J. Tranchida, C. Trott, S.J. Plimpton, LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales, *Comput Phys Commun* 271 (2022) 108171. <https://doi.org/10.1016/J.CPC.2021.108171>.
- [209] R. Yang, Y. Zhang, Q. Zu, S. Huang, L. Zhang, L. Deng, H. Zeng, Molecular dynamics simulations study on structure and properties of CaO–MgO–B₂O₃–Al₂O₃–SiO₂ glasses with different B₂O₃/MgO, *J Non Cryst Solids* 616 (2023) 122458. <https://doi.org/10.1016/J.JNONCRY SOL.2023.122458>.
- [210] T.C. Kaspar, J. V. Ryan, C.G. Pantano, J. Rice, C. Trivelpiece, N.C. Hyatt, C.L. Corkhill, C. Mann, R.J. Hand, M.A. Kirkham, C.L. Crawford, C.M. Jantzen, J. Du, X. Lu, M.T. Harrison, C. Cushman, M.R. Linford, N.J. Smith, Physical and optical properties of the International Simple Glass, *Npj Materials Degradation* 2019 3:1 3 (2019) 1–15. <https://doi.org/10.1038/s41529-019-0069-2>.
- [211] X. Lu, L. Deng, P.H. Kuo, M. Ren, I. Buterbaugh, J. Du, Effects of boron oxide substitution on the structure and bioactivity of SrO-containing bioactive glasses, *J Mater Sci* 52 (2017) 8793–8811. <https://doi.org/10.1007/S10853-017-0836-9/METRICS>.
- [212] J. Du, Challenges in Molecular Dynamics Simulations of Multicomponent Oxide Glasses, *Springer Series in Materials Science* 215 (2015) 157–180. https://doi.org/10.1007/978-3-319-15675-0_7.
- [213] L. Deng, J. Du, Development of effective empirical potentials for molecular dynamics simulations of the structures and properties of boroaluminosilicate glasses, *J Non Cryst Solids* 453 (2016) 177–194. <https://doi.org/10.1016/J.JNONCRY SOL.2016.09.021>.

- [214] L. Koudelka, P. Mošner, Borophosphate glasses of the ZnO-B₂O₃-P₂O₅ system, *Mater Lett* 42 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(99\)00183-4](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(99)00183-4).
- [215] N.R.K. Chand, B.K. Sudhakar, G. Ravikumar, V. Gayathri, P. Devika, T. Vennela, G.S. Rao, C.S. Rao, Influence of multi valent states of vanadium ions in ZnO doped novel calcium fluoro phosphate bio glasses, *J Mech Behav Biomed Mater* 131 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2022.105230>.
- [216] Manupriya, K.S. Thind, G. Sharma, V. Rajendran, K. Singh, A.V.G. Devi, S. Aravindan, Structural and acoustic investigations of calcium borate glasses, *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science* 203 (2006). <https://doi.org/10.1002/pssa.200622140>.
- [217] G. Kiliç, Synthesis and Optical, Thermal, Structural Investigation of Zinc-Borate Glasses Containing V₂O₅, *Adiyaman University Journal of Science* 10 (2020). <https://doi.org/10.37094/adyujsci.678938>.
- [218] M.A. Ouis, W.M. Abd-Allah, O.I. Sallam, Gamma ray interaction with soda lime silicate glasses doped with V₂O₅, CuO or SrO, *Applied Physics A* 128 (2022) 389. <https://doi.org/10.1007/s00339-022-05522-z>.
- [219] A.M. Abdelghany, A.H. Hammad, Impact of vanadium ions in barium borate glass, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 137 (2015) 39–44. <https://doi.org/10.1016/J.SAA.2014.08.012>.
- [220] Y. Gandhi, N. Venkatramaiah, V. Ravi Kumar, N. Veeraiah, Spectroscopic and dielectric properties of ZnF₂-As₂O₃-TeO₂ glass system doped with V₂O₅, *Physica B Condens Matter* 404 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.physb.2008.12.040>.
- [221] F.H. ElBatal, H.A. ElBatal, A.H. Hammad, The role of V₂O₅ on the Structural and Optical Properties of MgO-ZnO-CdO-P₂O₅ Glasses and the Impact of Gamma Irradiation, *Silicon* 10 (2018). <https://doi.org/10.1007/s12633-016-9537-2>.
- [222] S. Das, A. Ghosh, Structure and electrical properties of vanadium boro-phosphate glasses, *J Non Cryst Solids* 458 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.12.012>.
- [223] M.A. Sidkey, A. Abd El-Moneim, M.S. Gaafar, N.S. Abd El-Aal, L. Abd El-Latif, I.M. Youssef, Elastic and structural properties of vanadium-lithium-borate glasses, *Philosophical Magazine* 88 (2008). <https://doi.org/10.1080/14786430802279752>.
- [224] T. Hubert, G. Mosel, K. Witke, Structural elements in borovanadate glasses, *Fizika i Khimiya Stekla* 27 (2001).
- [225] A. Kaaouass, A. Ben Ali, F. Alloun, A. Zarrouk, M. Saadi, Structural, Thermal and Physical Properties of the Calcium Borovanadate Glasses Belonging to the 40CaO-(60-x)B₂O₃-xV₂O₅ System, *Biointerface Res Appl Chem* 13 (2023). <https://doi.org/10.33263/BRIAC131.048>.

- [226] G. Kilic, E. Ilik, K.A. Mahmoud, F.I. El-Agawany, S. Alomairy, Y.S. Rammah, The role of B₂O₃ on the structural, thermal, and radiation protection efficacy of vanadium phosphate glasses, *Appl Phys A Mater Sci Process* 127 (2021). <https://doi.org/10.1007/s00339-021-04409-9>.
- [227] R.J. Sullivan, T.T. Srinivasan, R.E. Newnham, Synthesis of V₂O₃ Powder by Evaporative Decomposition of Solutions and H₂ Reduction, *Journal of the American Ceramic Society* 73 (1990) 3715–3717. <https://doi.org/10.1111/J.1151-2916.1990.TB04285.X>.
- [228] P. Hejda, J. Holubová, Z. Černošek, E. Černošková, The structure and properties of vanadium zinc phosphate glasses, *J Non Cryst Solids* 462 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2017.02.012>.
- [229] A.M. Ferrari, C. Leonelli, G.C. Pellacani, C. Siligardi, Effect of V₂O₅ addition on the crystallisation of glasses belonging to the CaO-ZrO₂-SiO₂ system, *J Non Cryst Solids* 315 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(02\)01421-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01421-7).
- [230] D. Maniua, T. Iliescu, I. Ardelean, S. Cinta-Pinzaru, N. Tarcea, W. Kiefer, Raman study on B₂O₃-CaO glasses, *J Mol Struct* 651–653 (2003) 485–488. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(03\)00129-7](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(03)00129-7).
- [231] J.-H. Bae, J.-M. Cha, D.-S. Kim, Y.-S. Kim, B.-K. Ryu, J.-H. Bae, J.-M. Cha, D.-S. Kim, Y.-S. Kim, B.-K. Ryu, Structure and Antibacterial Property of ZnO-B₂O₃-P₂O₅ Glasses, *Journal of the Korean Ceramic Society* 55 (2018) 135–139. <https://doi.org/10.4191/KCERS.2018.55.2.03>.
- [232] M. Anastasopoulou, K.C. Vasilopoulos, D. Anagnostopoulos, I. Koutselas, D.K. Papayannis, M.A. Karakassides, Structural and Theoretical Study of Strontium Borophosphate Glasses Using Raman Spectroscopy and ab Initio Molecular Orbital Method, *Journal of Physical Chemistry B* 121 (2017) 4610–4619. https://doi.org/10.1021/ACS.JPCB.7B01563/SUPPL_FILE/JP7B01563_SI_001.ZIP.
- [233] 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) 103137. <https://doi.org/10.1016/J.VIBSPEC.2020.103137>.
- [234] H. Barebita, S. Ferraa, M. Moutataouia, B. Baach, A. Elbadaoui, A. Nimour, T. Guedira, Structural investigation of Bi₂O₃-P₂O₅-B₂O₃-V₂O₅ quaternary glass system by Raman, FTIR and thermal analysis, *Chem Phys Lett* 760 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.138031>.
- [235] J.F. Duce, J.J. Videau, M. Couzi, Structural study of borophosphate glasses by raman and infrared spectroscopy, *Physics and Chemistry of Glasses* 34 (1993).
- [236] D.A. Magdas, N.S. Vedeanu, D. Toloman, Study on the effect of vanadium oxide in calcium phosphate glasses by Raman, IR and UV–vis spectroscopy, *J Non Cryst Solids* 428 (2015) 151–155. <https://doi.org/10.1016/J.JNONCRY SOL.2015.08.012>.

- [237] K.A. Matori, M.H.M. Zaid, S.H.A. Aziz, H.M. Kamari, Z.A. Wahab, Study of the elastic properties of $(\text{PbO})_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{1-x}$ lead phosphate glass using an ultrasonic technique, *J Non Cryst Solids* 361 (2013) 78–81. <https://doi.org/10.1016/J.JNONCRY SOL.2012.10.022>.
- [238] E.I. Kamitsos, G.D. Chryssikos, Borate glass structure by Raman and infrared spectroscopies, *J Mol Struct* 247 (1991). [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(91\)87058-P](https://doi.org/10.1016/0022-2860(91)87058-P).
- [239] J.E. Garbarczyk, P. MacHowski, M. Wasiucione, L. Tykarski, R. Bacewicz, A. Aleksiejuk, Studies of silver–vanadate–phosphate glasses by Raman, EPR and impedance spectroscopy methods, *Solid State Ion* 136–137 (2000) 1077–1083. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00504-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00504-X).
- [240] Y.S. Rammah, I.O. Olarinoye, F.I. El-Agawany, E.S. Yousef, S. Ibrahim, A.A. Ali, SrO-reinforced potassium sodium borophosphate bioactive glasses: Compositional, physical, spectral, structural properties and photon attenuation competence, *J Non Cryst Solids* 559 (2021) 120667. <https://doi.org/10.1016/J.JNONCRY SOL.2021.120667>.
- [241] C. Gautam, A.K. Yadav, A.K. Singh, A Review on Infrared Spectroscopy of Borate Glasses with Effects of Different Additives, *ISRN Ceramics* 2012 (2012) 1–17. <https://doi.org/10.5402/2012/428497>.
- [242] F. Wang, Q. Liao, G. Xiang, S. Pan, Thermal properties and FTIR spectra of $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ iron borophosphate glasses, *J Mol Struct* 1060 (2014) 176–181. <https://doi.org/10.1016/J.MOLSTRUC.2013.12.049>.
- [243] S. Cui, G. Chen, Y. Chen, L. Jin, F. Shang, J. Xu, Fabrication, tunable fluorescence emission and energy transfer of Tm^{3+} - Dy^{3+} co-activated P_2O_5 - B_2O_3 - SrO - K_2O glasses, *Journal of the American Ceramic Society* 103 (2020) 1057–1066. <https://doi.org/10.1111/JACE.16770>.
- [244] A.A. Ahmed, A.A. Ali, D.A.R. Mahmoud, A.M. El-Fiqi, Study on the preparation and properties of silver-doped phosphate antibacterial glasses (Part I), *Solid State Sci* 13 (2011) 981–992. <https://doi.org/10.1016/J.SOLIDSTATE SCIENCES.2011.02.004>.
- [245] N. Sdiri, H. Elhouichet, B. Azeza, F. Mokhtar, Studies of $(90-x)\text{P}_2\text{O}_5 \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3$ glasses by Mossbauer effect and impedance spectroscopy methods, (2013). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.04.002>.
- [246] H.A. Elbatal, A.M. Abdelghany, I.S. Ali, Optical and FTIR studies of CuO-doped lead borate glasses and effect of gamma irradiation, *J Non Cryst Solids* 358 (2012) 820–825. <https://doi.org/10.1016/J.JNONCRY SOL.2011.12.069>.
- [247] R.N. Bhargava, R.A. Condrate, VIBRATIONAL SPECTRA OF VPO_5 CRYSTAL PHASES AND RELATED GLASSES., *Appl Spectrosc* 31 (n.d.) 230–260. <https://doi.org/10.1366/00037027774463742>.
- [248] L. Zhou, H. Lin, W. Chen, L. Luo, IR and Raman investigation on the structure of $(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ - $x[0.5\text{BaO}-0.5\text{ZnO}]$ glasses, *Journal of Physics and*

- Chemistry of Solids 69 (2008) 2499–2502.
<https://doi.org/10.1016/J.JPCS.2008.05.013>.
- [249] N.S. Saetova, A.A. Raskovalov, B.D. Antonov, T.A. Denisova, N.A. Zhuravlev, Structural features of Li₂O–V₂O₅–B₂O₃ glasses: Experiment and molecular dynamics simulation, *J Non Cryst Solids* 545 (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120253>.
- [250] A.M. Fayad, A.B.H. Osman, A.G. Mostafa, F.A. Moustaffa, Structure and chemical property studies of some vanadium boro-phosphate glasses containing iron, *J Non Cryst Solids* 385 (2014).
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.11.018>.
- [251] A. Al-Hajry, A. Al-Shahrani, M.M. El-Desoky, Structural and other physical properties of barium vanadate glasses, *Mater Chem Phys* 95 (2006).
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.06.041>.
- [252] S. Kehoe, E. Tonkopi, R.J. Abraham, D. Boyd, Predicting the thermal responses and radiopacity of multicomponent zinc-silicate bioglasses: A focus on ZnO, La₂O₃, SiO₂ and TiO₂, *J Non Cryst Solids* 358 (2012) 3388–3395.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.08.024>.
- [253] M. Khoeni, S. Hesaraki, A. Kolahi, Effect of BaO substitution for CaO on the structural and thermal properties of SiO₂–B₂O₃–Al₂O₃–CaO–Na₂O–P₂O₅ bioactive glass system used for implant coating applications, *Ceram Int* 47 (2021) 31666–31680. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.08.046>.
- [254] Y. Nishi, A. Okada, A. Kinomura, T. Saito, K. Yamamoto, N. Ichinose, T. Wakasugi, K. Kadono, Radiation-induced valence conversion and photoluminescence of copper ions in aluminoborosilicate glasses, *J Mater Res* 37 (2022) 1626–1637. <https://doi.org/10.1557/s43578-022-00564-8>.
- [255] S. Shahid, U. Hassan, R.W. Billington, R.G. Hill, P. Anderson, Glass ionomer cements: Effect of strontium substitution on esthetics, radiopacity and fluoride release, *Dental Materials* 30 (2014) 308–313.
<https://doi.org/10.1016/j.dental.2013.12.003>.
- [256] D. Mohn, M. Zehnder, T. Imfeld, W.J. Stark, Radio-opaque nanosized bioactive glass for potential root canal application: Evaluation of radiopacity, bioactivity and alkaline capacity, *Int Endod J* 43 (2010) 210–217.
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2591.2009.01660.x>.
- [257] 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 Surg. Oral Med. Oral Pathol. Oral Radiol. Endod.* 108 (2009) 35–38.
<https://doi.org/10.1016/j.tripleo.2009.07.037>.
- [258] A. da L. Lima, O.C. da Silva Neto, T.G. Dias, A.S. Reis, R.F. Muniz, T.M.B. Maia, F. Pedrochi, A. Steimacher, Enhancing bioactivity, radiopacity, and structural properties of borophosphate glass through barium oxide

- modification and controlled thermal treatment, *Ceram Int* (2024).
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.07.261>.
- [259] ISO 10993-5:2009 - Biological evaluation of medical devices — Part 5: Tests for in vitro cytotoxicity, (n.d.). <https://www.iso.org/standard/36406.html/> (accessed June 30, 2024).
- [260] A.M. Cortizo, M.S. Molinuevo, D.A. Barrio, L. Bruzzone, Osteogenic activity of vanadyl(IV)-ascorbate complex: Evaluation of its mechanism of action, *International Journal of Biochemistry and Cell Biology* 38 (2006).
<https://doi.org/10.1016/j.biocel.2005.12.007>.
- [261] J. Wang, H. Zhou, G. Guo, T. Cheng, X. Peng, X. Mao, J. Li, X. Zhang, A functionalized surface modification with vanadium nanoparticles of various valences against implant-associated bloodstream infection, *Int J Nanomedicine* 12 (2017) 3121–3136. <https://doi.org/10.2147/IJN.S129459>.
- [262] D.A. Barrio, S.B. Etcheverry, Vanadium and bone development: putative signaling pathways, *Can J Physiol Pharmacol* 84 (2006) 677–686.
<https://doi.org/10.1139/Y06-022>.
- [263] J. Ning, A. Yao, D. Wang, W. Huang, H. Fu, X. Liu, X. Jiang, X. Zhang, Synthesis and in vitro bioactivity of a borate-based bioglass, *Mater Lett* 61 (2007) 5223–5226. <https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2007.04.089>.
- [264] Boron Separation Processes - Google Livros, (n.d.).
https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=HCItBAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA35&ots=wq_NOjI3AA&sig=4bXvvOUdzi1hR2XrsUDyMX6woB8&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false
 (accessed July 2, 2024).
- [265] A.S. Posner, F. Betts, N.C. Blumenthal, Formation and structure of synthetic and bone hydroxyapatites, *Progress in Crystal Growth and Characterization* 3 (1980) 49–64. [https://doi.org/10.1016/0146-3535\(80\)90011-8](https://doi.org/10.1016/0146-3535(80)90011-8).
- [266] I.Š. Rončević, M. Buzuk, M. Buljac, N. Vladislavić, The Preparation, Morphological Characterization and Possible Electroanalytical Application of a Hydroxyapatite-Modified Glassy Carbon Electrode, *Crystals* 2021, Vol. 11, Page 772 11 (2021) 772. <https://doi.org/10.3390/CRYST11070772>.
- [267] A.M. Barbosa, K.W. Dos Santos, I.S. Gonçalves, P.M.S.C.M. Leite, A.S. Martorano, G. Grisote, L.M.S. Castro-Raucci, P.T. De Oliveira, L. Raniero, I.R. Oliveira, Calcium Aluminate Cement Blends Containing Bioactive Glass and Strontium for Biomaterial Applications, *Materials Research* 24 (2021) e20210223. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2021-0223>.
- [268] N. Hamrouni, H. Oudadesse, B. Lefeuvre, O. Merdrignac-Conanec, M. Ben-Attia, Exploring the impact of vanadium on physical, structural and thermal properties of bioactive glass 46S6: a comparative study with other metallic elements, *J Therm Anal Calorim* 148 (2023) 13245–13261.
<https://doi.org/10.1007/S10973-023-12632-0/METRICS>.

- [269] N. Laorodphan, P. Pooddee, P. Kidkhunthod, P. Kunthadee, W. Tapala, R. Puntharod, Boron and pentavalent vanadium local environments in binary vanadium borate glasses, *J Non Cryst Solids* 453 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2016.10.005>.
- [270] A.K. Varshneya, J.C. Mauro, Fundamentals of inorganic glasses, *Fundamentals of Inorganic Glasses* (2019) 1–735. <https://doi.org/10.1016/C2017-0-04281-7>.
- [271] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallographica Section A* 32 (1976) 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- [272] X. Lu, J.J. Neeway, J. V. Ryan, J. Du, Influence of low concentration V and Co oxide doping on the dissolution behaviors of simplified nuclear waste glasses, *J Non Cryst Solids* 452 (2016) 161–168. <https://doi.org/10.1016/J.JNONCRY SOL.2016.08.026>.
- [273] M. Mathew, W.E. Brown, L.W. Schroeder, B. Dickens, Crystal structure of octacalcium bis(hydrogenphosphate) tetrakis(phosphate)pentahydrate, $\text{Ca}_8(\text{HP}_04)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, *Journal of Crystallographic and Spectroscopic Research* 18 (1988). <https://doi.org/10.1007/BF01194315>.
- [274] K. Sudarsanan, R.A. Young, Significant precision in crystal structural details. Holly Springs hydroxyapatite, *Acta Crystallogr B* 25 (1969). <https://doi.org/10.1107/s0567740869004298>.
- [275] M.T. Souza, M.C. Crovace, C. Schröder, H. Eckert, O. Peitl, E.D. Zanotto, Effect of magnesium ion incorporation on the thermal stability, dissolution behavior and bioactivity in Bioglass-derived glasses, *J Non Cryst Solids* 382 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2013.10.001>.
- [276] H. Morgan, R.M. Wilson, J.C. Elliott, S.E.P. Dowker, P. Anderson, Preparation and characterisation of monoclinic hydroxyapatite and its precipitated carbonate apatite intermediate, *Biomaterials* 21 (2000) 617–627. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(99\)00225-2](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(99)00225-2).
- [277] A. Dridi, K.Z. Riahi, S. Somrani, Mechanism of apatite formation on a poorly crystallized calcium phosphate in a simulated body fluid (SBF) at 37 °C, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 156 (2021) 110122. <https://doi.org/10.1016/J.JPCS.2021.110122>.
- [278] A.L. Boskey, A.S. Posner, Magnesium stabilization of amorphous calcium phosphate: A kinetic study, *Mater Res Bull* 9 (1974) 907–916. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(74\)90169-X](https://doi.org/10.1016/0025-5408(74)90169-X).
- [279] W. Liang, M.N. Rahaman, D.E. Day, N.W. Marion, G.C. Riley, J.J. Mao, Bioactive borate glass scaffold for bone tissue engineering, *J Non Cryst Solids* 354 (2008) 1690–1696. <https://doi.org/10.1016/J.JNONCRY SOL.2007.10.003>.
- [280] J. George, C. Ryan, R.K. Brow, Nanocrystalline rare earth phosphates from glass dissolution and precipitation reactions, *Journal of the American Ceramic Society* 97 (2014). <https://doi.org/10.1111/jace.12895>.

- [281] K. Schuhladen, X. Wang, L. Hupa, A.R. Boccaccini, Dissolution of borate and borosilicate bioactive glasses and the influence of ion (Zn, Cu) doping in different solutions, *J Non Cryst Solids* 502 (2018) 22–34. <https://doi.org/10.1016/J.JNONCRY SOL.2018.08.037>.
- [282] J.L. George, R.K. Brow, In-situ characterization of borate glass dissolution kinetics by μ -Raman spectroscopy, *J Non Cryst Solids* 426 (2015) 116–124. <https://doi.org/10.1016/J.JNONCRY SOL.2015.07.003>.
- [283] K. Kobayashi, T. Anada, T. Handa, N. Kanda, M. Yoshinari, T. Takahashi, O. Suzuki, Osteoconductive property of a mechanical mixture of octacalcium phosphate and amorphous calcium phosphate, *ACS Appl Mater Interfaces* 6 (2014) 22602–22611. <https://doi.org/https://dx.doi.org/10.1021/am5067139>.
- [284] J. Hui, H. Li, X. Zheng, H. Ma, D. Fan, H. Liu, Y. Wang, Control synthesis and self-assembly of calcium apatite at low temperatures, *Ceram Int* 41 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.12.156>.
- [285] D.S. Brauer, N. Karpukhina, M.D. O'Donnell, R. V. Law, R.G. Hill, Fluoride-containing bioactive glasses: Effect of glass design and structure on degradation, pH and apatite formation in simulated body fluid, *Acta Biomater* 6 (2010) 3275–3282. <https://doi.org/10.1016/J.ACTBIO.2010.01.043>.
- [286] M. Edén, Structure and formation of amorphous calcium phosphate and its role as surface layer of nanocrystalline apatite: Implications for bone mineralization, *Materialia (Oxf)* 17 (2021) 101107. <https://doi.org/10.1016/J.MTLA.2021.101107>.
- [287] S.A. Khan, S.B. Khan, L.U. Khan, A. Farooq, K. Akhtar, A.M. Asiri, Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Application in Functional Groups and Nanomaterials Characterization, *Handbook of Materials Characterization* (2018) 317–344. https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2_9.
- [288] L.C.S. Belusso, G.F. Lenz, E.E. Fiorini, A.J. Pereira, R. Sequinel, R.A. Bini, J.F. Felix, R. Schneider, Synthesis of silver nanoparticles from bottom up approach on borophosphate glass and their applications as SERS, antibacterial and glass-based catalyst, *Appl Surf Sci* 473 (2019) 303–312. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2018.12.155>.
- [289] G. El-Damrawi, A. Hassan, H. Kamal, M. Aboelez, S. Labeeb, Structural Investigations on Na₂O – CaO-V₂O₅- SiO₂ Bioglass Ceramics, *Br J Appl Sci Technol* 16 (2016). <https://doi.org/10.9734/bjast/2016/26683>.
- [290] D.H. Kim, B.N. Marbois, K.F. Faull, C.D. Eckhert, Esterification of borate with NAD⁺ and NADH as studied by electrospray ionization mass spectrometry and ¹¹B NMR spectroscopy, *J Mass Spectrom* 38 (2003) 632–640. <https://doi.org/10.1002/JMS.476>.
- [291] Y. Meng, L. Chen, Y. Chen, J. Shi, Z. Zhang, Y. Wang, F. Wu, X. Jiang, W. Yang, L. Zhang, C. Wang, X. Meng, Y. Wu, W. Bu, Reactive metal boride nanoparticles

- trap lipopolysaccharide and peptidoglycan for bacteria-infected wound healing, *Nat Commun* 13 (2022). <https://doi.org/10.1038/s41467-022-35050-6>.
- [292] J.A. Peters, Interactions between boric acid derivatives and saccharides in aqueous media: Structures and stabilities of resulting esters, *Coord Chem Rev* 268 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.01.016>.
- [293] K. Schuhladen, L. Stich, J. Schmidt, A. Steinkasserer, A.R. Boccaccini, E. Zinser, Cu, Zn doped borate bioactive glasses: Antibacterial efficacy and dose-dependent: In vitro modulation of murine dendritic cells, *Biomater Sci* 8 (2020). <https://doi.org/10.1039/c9bm01691k>.
- [294] D. Zhang, O. Leppäranta, E. Munukka, H. Ylänen, M.K. Viljanen, E. Eerola, M. Hupa, L. Hupa, Antibacterial effects and dissolution behavior of six bioactive glasses, *J Biomed Mater Res A* 93 (2010) 475–483. <https://doi.org/10.1002/JBM.A.32564>.
- [295] J. Liu, S.C.F. Rawlinson, R.G. Hill, F. Fortune, Strontium-substituted bioactive glasses in vitro osteogenic and antibacterial effects, *Dental Materials* 32 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.dental.2015.12.013>.
- [296] J. Saracini, I.C.M. de Assis, G.C. Peiter, C. Busso, R.J. de Oliveira, J.F. Felix, R.A. Bini, R. Schneider, Borophosphate glasses as active agents for antimicrobial hydrogels, *Int J Pharm* 644 (2023) 123323. <https://doi.org/10.1016/J.IJPHARM.2023.123323>.
- [297] D. Kışla, T. Akan, G.G. Gökmen, Ç. Durmuş, Novel antibacterial nanoscale glass surfaces coated with vanadium pentoxide/phosphorus pentoxide (V₂O₅-P₂O₅) thin film by the thermionic vacuum arc plasma, *J Non Cryst Solids* 625 (2024) 122737. <https://doi.org/10.1016/J.JNONCRY SOL.2023.122737>.
- [298] A.A. Ahmed, A.A. Ali, D.A.R. Mahmoud, A.M. El-Fiqi, Preparation and characterization of antibacterial P₂O₅-CaO-Na₂O-Ag₂O glasses, *J Biomed Mater Res A* 98A (2011) 132–142. <https://doi.org/10.1002/JBM.A.33101>.
- [299] J. Guo, H. Zhou, J. Wang, W. Liu, M. Cheng, X. Peng, H. Qin, J. Wei, P. Jin, J. Li, X. Zhang, Nano vanadium dioxide films deposited on biomedical titanium: a novel approach for simultaneously enhanced osteogenic and antibacterial effects, *Artif Cells Nanomed Biotechnol* 46 (2018) 58–74. <https://doi.org/10.1080/21691401.2018.1452020>.
- [300] M. Megha, A. Joy, G. Unnikrishnan, M. Haris, J. Thomas, A. Deepti, P.S.B. Chakrapani, E. Kolanthai, S. Muthuswamy, Structural and biological properties of novel Vanadium and Strontium co-doped HAp for tissue engineering applications, *Ceram Int* 49 (2023) 30156–30169. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2023.06.272>.
- [301] F.Y. Rajhi, I.S. Yahia, H.Y. Zahran, M. Kilany, Synthesis, structural, optical, dielectric properties, gamma radiation attenuation, and antimicrobial activity of V-doped hydroxyapatite nanorods, *Mater Today Commun* 26 (2021) 101981. <https://doi.org/10.1016/J.MTCOMM.2020.101981>.

- [302] G. V. Honnavar, S.N. Prabhava, K.P. Ramesh, Study of the effect of alkali mixture on VO bond length in Oxyfluoro Vanadate glasses using Raman spectroscopy, *J Non Cryst Solids* 370 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2013.03.027>.
- [303] H.G. Bachmann, F.R. Ahmed, W.H. Barnes, The Crystal Structure Of Vanadium Pentoxide, *Zeitschrift Fur Kristallographie - New Crystal Structures* 115 (1961). <https://doi.org/10.1524/zkri.1961.115.1-2.110>.
- [304] J. Wu, J.F. Stebbins, Temperature and modifier cation field strength effects on aluminoborosilicate glass network structure, *J Non Cryst Solids* 362 (2013) 73–81. <https://doi.org/10.1016/J.JNONCRY SOL.2012.11.005>.
- [305] S. Xiao, S. Xiu, S. Xue, B. Shen, J. Zhai, Optimization of the dielectric properties and energy storage density in (K₂O, SrO)–Nb₂O₅–B₂O₃–Al₂O₃–SiO₂ glass–ceramics, *J Mater Sci* 51 (2016) 5880–5888. <https://doi.org/10.1007/S10853-016-9889-4/METRICS>.
- [306] S.D. Wansi Wendji, R. Piotrowski, C. Massobrio, M. Boero, C. Tugène, F. Shuaib, D. Hamani, P.-M. Geffroy, P. Thomas, A. Bouzid, O. Masson, G. Delaizir, G. Ori, Enhanced Structural Description of Sodium Vanadium Phosphate Glasses: A Combined Experimental and Molecular Dynamics Study, (2024). <https://doi.org/10.2139/SSRN.4997219>.
- [307] J. Kalahe, T.S. Mahadevan, X. Lu, J.D. Vienna, B.J. Riley, J. Du, Insights on the structure and properties of sodium iron phosphate glasses from molecular dynamics simulations, *Journal of Nuclear Materials* 594 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2024.155004>.
- [308] N. Thu Nhan, M. Thi Lan, N. Thi Nam, Molecular Dynamics Simulation of Amorphous Vanadium Pentoxide, *VNU Journal of Science: Mathematics - Physics* 38 (2022). <https://doi.org/10.25073/2588-1124/vnumap.4738>.
- [309] M. Ren, X. Lu, L. Deng, P.H. Kuo, J. Du, B₂O₃/SiO₂ substitution effect on structure and properties of Na₂O–CaO–SrO–P₂O₅–SiO₂ bioactive glasses from molecular dynamics simulations, *Physical Chemistry Chemical Physics* 20 (2018) 14090–14104. <https://doi.org/10.1039/C7CP08358K>.
- [310] M. Alsalman, Y.A. Alghofaili, A.A.B. Baloch, H. Alsadah, A.A. Alsauji, S.M. Alqahtani, A.H. Muqaibel, F.H. Alharbi, Outliers in Shannon’s effective ionic radii table and the table extension by machine learning, *Comput Mater Sci* 228 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2023.112350>.
- [311] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallographica Section A* 32 (1976) 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.