



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI NAPOLI
FEDERICO II

DOTTORATO DI RICERCA

IN

INGEGNERIA CHIMICA, DEI MATERIALI
E DELLA PRODUZIONE
XIX CICLO

REATTIVITA' DI MATERIALI INORGANICI VETROSI

Cordinatore

Ch.mo Prof.

Nino Grizzuti

Candidato

Ing. Brigida Silvestri

Tutor

Ch.mo Prof.

Francesco Branda

INTRODUZIONE

Il progresso scientifico e tecnologico è drasticamente condizionato dalla disponibilità di nuovi materiali. Il loro impiego, infatti, è centrale per ogni tecnologia. Si può affermare che la soluzione di un problema tecnologico si riduce spesso alla scelta del materiale adeguato per una determinata applicazione.

Ai vastissimi campi dell'attività umana corrispondono esigenze di materiali dotati di proprietà specifiche. Mentre fino a un secolo fa avevano importanza solo le proprietà meccaniche, termiche e chimiche, oggi si ha necessità di materiali che abbiano anche particolari proprietà elettroniche, ottiche e magnetiche; per di più anche per le proprietà meccaniche, termiche e chimiche si sono enormemente allargati i limiti entro cui i materiali devono operare.

Tutte queste nuove esigenze hanno indirizzato gli sforzi dei ricercatori verso lo sviluppo di nuovi materiali, nonché verso il miglioramento delle prestazioni di materiali già noti.

Queste tendenze hanno dato un notevole impulso allo studio teorico delle proprietà dei materiali per stabilire le relazioni tra queste ultime, la composizione chimica e la struttura.

Una classe di materiali di grande interesse è costituita dai vetri. Tradizionalmente intesi come “il prodotto della fusione di materiali inorganici che sono raffreddati fino a una condizione di rigidità senza cristallizzare” [1,2,3,4], l'affinarsi delle tecniche di produzione e il conseguente ottenimento di vetri di composizione chimica diversa e non necessariamente costituiti da materiali inorganici hanno portato a rivedere questa definizione.

I vetri presentano di per sé caratteristiche particolarmente interessanti che li rendono adatti per applicazioni nel campo dell'ottica, dei biomateriali, della sensoristica, dei materiali compositi. Essi, infatti, possono essere ottenuti facilmente nella forma richiesta dalla specifica applicazione. E' possibile, inoltre, modularne la composizione e, mediante opportuni trattamenti termici nell'intervallo di transizione vetrosa, la struttura, in modo da modificarne le proprietà, adattandole alle specifiche richieste.

Tradizionalmente i vetri silicatici vengono utilizzati in campi in cui è richiesta una resistenza ad attacchi di agenti atmosferici o sostanze aggressive: vetri per finestre, vetreria da laboratorio, vetri contenitori di opere d'arte.

L'esperienza quotidiana, tuttavia, suggerisce che i materiali vetrosi non sono inerti. Se si espone, infatti, una lastra di vetro all'aria umida e al caldo, la sua superficie nel tempo subisce un processo di alterazione, causato dalla reazione tra la superficie del vetro e l'umidità dell'atmosfera, che si evidenzia con la formazione di una crosta bianca superficiale.

Il termine "durabilità chimica" viene usato, convenzionalmente, per esprimere la resistenza offerta dai materiali vetrosi agli attacchi chimici causati dall'esposizione ad agenti atmosferici o a soluzioni acquose.

Nel presente lavoro di tesi sono state studiate le reazioni di sistemi vetrosi silicatici in soluzioni acquose al fine di comprendere il comportamento dei vetri bioattivi utilizzati per protesi mediche (**Tema A**), realizzare un composito bioattivo a matrice polimerica (**Tema B**), definire la composizione di malte per interventi di restauro (**Tema C**).

TEMA A.

Il corpo umano subisce un progressivo deterioramento associato, a volte, ad eventi traumatici. In questo contesto la moderna medicina è impegnata nella lotta a migliorare le condizioni di vita attraverso la sostituzione o la rigenerazione dei tessuti.

L'odierna chirurgia ricorre sempre più frequentemente all'uso di materiali sintetici in sostituzione di parti dell'organismo come ad esempio protesi ortopediche, valvole cardiache, protesi oftalmiche etc. I materiali sintetici impiegati devono offrire una buona compatibilità con l'ambiente biologico e proprietà meccaniche adeguate alla loro specifica funzione (biocompatibilità).

A tal fine è fondamentale la conoscenza non solo delle proprietà intrinseche dei materiali, ma anche delle interazioni fra materiale impiantato e tessuto ospitante, in quanto quest'ultimo non riconosce come endogeno il sistema protesico e attiva il proprio sistema immunitario che tende a distruggere o rimuovere l'impianto.

Nell'ambito dei biomateriali, grande diffusione trovano le protesi del sistema muscolo-scheletrico. Per la loro realizzazione non si può prescindere dalla conoscenza di composizione e struttura del tessuto osseo che ne determinano le peculiari proprietà. L'osso, infatti, è formato da una matrice proteica e da sali depositati in essa che la rendono dura ed indeformabile. La fase minerale delle ossa è costituita in gran parte da cristalli di idrossiapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$). La matrice proteica impedisce che l'osso si rompa quando è sottoposto a tensione, mentre i sali impediscono che si schiacci quando è sottoposto a pressione. La produzione dell'osso, che avviene per esempio nel caso di frattura, è effettuata dagli osteoblasti presenti sulla superficie e in alcune cavità dell'osso. La produzione avviene in due stadi:

gli osteoblasti secernono una sostanza proteica che si polimerizza formando fibre di collagene molto robuste;

successivamente precipitano in tale matrice i sali di calcio che la rendono una struttura rigida.

La precipitazione dei sali prevede prima la reazione tra calcio ed idrogenofosfato (HPO_4^{2-}) a formare CaHPO_4 , e solo in seguito, in un periodo di parecchie settimane, la conversione di questo in idrossiapatite.

La causa del fallimento di una protesi ossea è lo scollamento di quest'ultima, determinato dall'instabilità dell'interfaccia con il tessuto ospite in quanto spesso il

fissaggio della protesi è dovuto esclusivamente ad una complementarietà geometrica (fissaggio morfologico). Il problema della instabilità dell'interfaccia tessuto-biomateriale può essere superato impiegando materiali bioattivi. Questi ultimi, infatti, hanno la capacità di stabilire un legame chimico con il tessuto circostante, garantendo un fissaggio biologico. Tale legame è veicolato dalla formazione, per reazione con il plasma sanguigno, di uno strato superficiale di idrossicarbonatoapatite, che per composizione e struttura è simile alla componente minerale dell'osso. Gli osteoblasti, pertanto, proliferano su tale strato, preferenzialmente rispetto ai fibroblasti, consentendo all'osso di venire in contatto con il materiale protesico senza interposizione di tessuto fibroso, e permettendo, così, la formazione di un legame forte tra essi.

La valutazione della bioattività di un materiale può essere condotta oltre che in vivo, anche in vitro, ricorrendo ad una soluzione acellulare di composizione prossima al plasma sanguigno (SBF, Simulated Body Fluid).

La prima parte del lavoro sperimentale è dedicata allo studio dell'influenza della composizione chimica e della microstruttura sulla risposta bioattiva di vetri silicatici ottenuti tramite la tecnica tradizionale di fusione e tempra.

In particolare, sono stati studiati due sistemi vetrosi, chiamati in sintesi AP40 ed RKKP, la cui composizione chimica viene di seguito riportata:

		SiO ₂	CaO	MgO	CaF ₂	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	La ₂ O ₃
AP40	%peso	44.00	32.16	2.84	5.00	4.60	0.20	11.20		
	%molare	45.9	35.9	4.42	4.01	4.65	0.13	4.95		
RKKP	%peso	43.84	31.93	2.79	4.94	4.55	0.19	10.27	0.99	0.50
	%molare	46.1	36.0	4.37	4.00	4.64	0.13	4.57	0.14	0.097

È noto che la reattività di un vetro in soluzione dipende dalla natura chimica e dalla frequenza di ricambio di quest'ultima. Nella seconda fase del progetto di ricerca si è deciso di valutare in vitro la bioattività di un vetro silicatico di composizione 2.5CaO·2SiO₂, prodotto utilizzando la tecnica di fusione e tempra, seguendo due diverse procedure:

- Metodo Differenziale, caratterizzato da una semplice immersione dei campioni in SBF;

- Metodo Dinamico, caratterizzato da un continuo ricambio di soluzione fisiologica ottenuto impiegando una pompa peristaltica.

I risultati ottenuti impiegando le due metodologie sono stati confrontati ed interpretati sulla base del meccanismo di formazione dell'idrossiapatite. E' stata in particolare valutata l'influenza della variazione di portata del SBF sulla cinetica di formazione dell'idrossiapatite.

TEMA B.

Il poli2idrossietilmetacrilato p(HEMA) è un materiale di grande interesse per la realizzazione di protesi in campo medico. Tale idrogel è capace, a contatto con soluzioni acquose, di assorbire acqua subendo variazione di volume (swelling); la conseguente pressione idrostatica che si genera consente di ottenere interfacce stabili quando il materiale è posto entro una cavità ossea.

Uno degli obiettivi che ci si pone nella sintesi di un biomateriale è quello di evitare che il tessuto ospite rigetti l'impianto realizzando un'interfaccia tessuto-biomateriale stabile e duratura nel tempo.

Impiantato in vivo, il pHEMA consente sia un fissaggio morfologico che biologico grazie alla proprietà di swelling, tuttavia non mostra proprietà bioattive e, pertanto, non è in grado di stabilire un legame chimico con il tessuto circostante.

In questa seconda fase del progetto si è deciso di rendere bioattivi idrogeli polimerici a base di pHEMA attraverso l'utilizzo di due metodologie:

1. Applicazione del Metodo Biomimetico
2. Produzione di un Materiale Composito a matrice pHEMA contenente nanoparticelle di gel di silice.

Per quanto riguarda il primo punto, il Metodo Biomimetico è stato utilizzato per ottenere una deposizione di idrossicarbonatoapatite (HCA) sulla superficie di idrogeli polielettroliti anionici sintetizzati per copolimerizzazione del polimero 2-idrossietil metacrilato (HEMA) con un monomero anionico acido 2-acriloammido 2-metilpropano sulfonico (AMPS), con l'aggiunta di glicol etilenico di-metacrilato (EGDMA) nelle quantità pari a 0.4% in peso e 1.4% in peso, chiamati rispettivamente 0.4 METAA e 1.4 METAA.

Come valida alternativa all'utilizzo del Metodo Biomimetico viene proposta, infine, la realizzazione di un materiale composito a matrice pHEMA contenente nanoparticelle di gel di silice, che mostri proprietà bioattive senza perdere le proprietà di swelling.

TEMA C.

Il cemento calce-pozzolana è, uno dei più antichi materiali da costruzione. L'avvento delle calce idrauliche e, successivamente, del cemento Portland ha distratto l'interesse dei costruttori e ricercatori da esso. La necessità riconosciuta attualmente di utilizzare, nei restauri, materiali compatibili giustifica un rinnovato interesse per questo materiale largamente impiegato nelle costruzioni storiche.

Il cemento calce-pozzolana indurisce molto lentamente sviluppando resistenze meccaniche relativamente basse in tempi molto lunghi, tuttavia, è possibile accelerare il processo con l'aggiunta di attivatori chimici.

Nell'ultima fase del lavoro sperimentale si è deciso di studiare la variazione delle resistenze a compressione di provini in cemento realizzato con miscele di calce e pozzolana dell'area flegrea (Napoli) con e senza aggiunta di Na_2SO_4 .

CAPITOLO 1

Materiali Vetrosi

1.1 Vetri

Il termine vetro è comunemente usato per indicare “il prodotto della fusione di materiali inorganici che sono raffreddati fino a una condizione di rigidità senza cristallizzare” [1,2,3,4].

Tale definizione, fornita dall’A.S.T.M. (American Society for Testing Materials), se ha il pregio di essere inequivocabile e di esprimere ciò che il vetro è per la maggior parte dei tecnologi, è tuttavia troppo limitata. Non comprende, infatti, tutti quei processi, diversi dalla fusione e tempra, che vanno sempre più assumendo importanza nelle tecnologie speciali e che danno luogo a prodotti del tutto identici a quelli ottenuti da fusione, allargando nello stesso tempo le potenzialità di realizzazione dello stato vetroso. Tali metodologie includono tecniche di deposizione dalla fase vapore (sputtering, deposizione per evaporazione) e tecniche in soluzione tra cui la deposizione elettrolitica e il processo sol-gel [2]. La definizione dell’A.S.T.M., inoltre, esclude le sostanze organiche, molte delle quali possono formare ‘vetri’ per raffreddamento dal fuso; si pensi al glicerolo o al glucosio. Le stesse materie plastiche hanno proprietà simili ai vetri tradizionali anche se nel linguaggio comune non sono definite come vetri.

Le osservazioni precedenti hanno portato a una definizione più generale di vetro, indicando genericamente con questo termine un “solido non cristallino” [4].

I vetri mostrano proprietà caratteristiche quali la fragilità, la rigidità, la durezza. A differenza dei solidi cristallini, essi non presentano una temperatura di fusione definita, ma passano gradualmente dalla rigidità caratteristica dei solidi alla fluidità dei liquidi attraverso un intervallo di temperature piuttosto ampio, nel corso del quale manifestano una progressiva diminuzione di viscosità [1,2,3]. Analogamente ai cristalli i vetri hanno un comportamento elastico; in analogia con i liquidi, invece, essi sono isotropi e mostrano flusso viscoso sotto un elevato sforzo di taglio [2].

Per comprendere più chiaramente il tipo di struttura mostrato dai vetri è utile considerare le relazioni tra lo stato liquido e lo stato solido. Spettri di Diffrazione dei Raggi X dei solidi cristallini presentano una serie di linee ben definite, mentre i liquidi, pur mostrando un certo grado di regolarità, presentano solo pochi aloni diffusi. Questo risultato dimostra che lo stato liquido non è completamente privo di struttura come i gas, ma deve esistere un certo tipo di raggruppamento o arrangiamento delle molecole prossimo a quello realizzato nel solido cristallino corrispondente.

Le unità strutturali (atomi o gruppi di molecole) sono le stesse nel liquido e nel solido, ma nel liquido tali unità non sono arrangiate in modo regolare. In altre parole, i liquidi possiedono un ordine a corto raggio, vale a dire entro 6-8 Å, ma non a lungo raggio, ossia superiore a 30-50 Å, mentre i solidi cristallini mostrano sia un ordine a corto raggio sia a lungo raggio che determina una completa regolarità della struttura cristallina.

Se un fuso di una sostanza pura è raffreddato, si osserva l'esistenza di una temperatura di fusione alla quale avviene la solidificazione dovuta alla formazione di cristalli. Tuttavia, in alcuni casi, è possibile continuare a raffreddare un liquido sotto il suo punto di congelamento senza avere la formazione dei cristalli. In questi casi si dice che il liquido è sottoraffreddato. Il sottoraffreddamento non è un fenomeno raro e si verifica con maggiore probabilità in assenza di un agente nucleante (ad esempio polvere). È importante sottolineare che un liquido sottoraffreddato è in equilibrio termodinamico metastabile, giacché la sua struttura ha energia libera più bassa di quella del liquido, ma più alta del solido cristallino corrispondente.

Una velocità di raffreddamento elevata può impedire la riorganizzazione strutturale a lungo raggio richiesta per la cristallizzazione.

La viscosità del liquido aumenta al diminuire della temperatura fino ad arrivare a valori tanto elevati che il materiale mostra la rigidità propria di un solido pur non avendo una struttura ordinata.

La relazione tra lo stato vetroso e gli stati cristallino e liquido può essere compresa esaminando come varia il volume in funzione della temperatura per una sostanza durante il raffreddamento.

Come è mostrato in Fig.1.1 quando il liquido, raffreddandosi, raggiunge la temperatura T_f , se la velocità di raffreddamento è bassa, esso cristallizza subendo

una variazione discontinua di volume. Se, invece, il raffreddamento avviene in modo sufficientemente rapido, in corrispondenza di T_f non ha luogo la cristallizzazione e il sistema continua a raffreddarsi al di sotto di tale temperatura senza mostrare discontinuità nelle proprietà (liquido sottoraffreddato). Al crescere del sottoraffreddamento si ha naturalmente un aumento della differenza di energia libera tra il liquido sottoraffreddato e il solido cristallino, con conseguente aumento della tendenza verso la cristallizzazione o “devetrificazione”. Tuttavia, il rapido incremento della viscosità al diminuire della temperatura rende sempre più improbabile il riarrangiamento strutturale necessario per permettere la cristallizzazione.

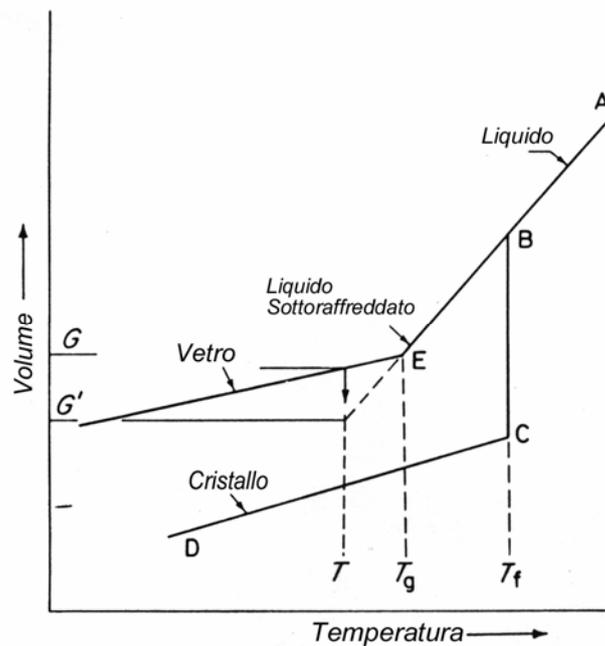


Fig.1.1 Relazioni tra gli stati liquido, solido e vetroso (V-T)

Come si può osservare in Fig.1.1 ad una certa temperatura, indicata con T_g , la pendenza della curva diminuisce per portarsi a un valore prossimo a quello del solido cristallino. La temperatura alla quale si ha il cambio di pendenza, corrispondente al passaggio dallo stato di liquido sottoraffreddato allo stato di vetro, si dice temperatura di transizione vetrosa e si indica con T_g [2,3]. In corrispondenza di tale temperatura la viscosità assume valori talmente elevati ($\cong 10^{13}$ poise) che il materiale si comporta a tutti gli effetti come un solido rigido. Un raffreddamento non uniforme di un pezzo di vetro da una temperatura superiore alla temperatura di transizione vetrosa determina la formazione di

regioni aventi differente volume specifico con conseguenti stress residui nel vetro. Questi stress possono indebolire il vetro e modificarne le proprietà, per cui è necessario rimuoverli riscaldandolo a un'appropriata temperatura nella regione di transizione vetrosa. Tale temperatura è detta temperatura di "annealing". Un parametro per caratterizzare lo stato di un vetro è la temperatura "fittizia" introdotta da Tool [5]. Essa è definita come la temperatura a cui dovrebbe trovarsi il vetro perché le unità strutturali si trovino in una condizione di equilibrio metastabile. In altre parole, se il vetro viene raffreddato rapidamente da una temperatura al di sopra della temperatura di transizione vetrosa si assume che esso mantenga le proprietà caratteristiche di tale temperatura, detta, appunto, temperatura "fittizia".

Se il vetro viene mantenuto per un tempo sufficientemente lungo ad una temperatura T inferiore alla temperatura di transizione vetrosa, il suo volume si contrarrà fino a raggiungere il valore corrispondente a quello della curva di equilibrio metastabile indicato dalla freccia in Fig.1.1. L'ottenimento di un vetro è determinato da motivi esclusivamente cinetici e ogni liquido può, in linea teorica, essere trasformato in un vetro se raffreddato in modo sufficientemente veloce e mantenuto sotto la temperatura di transizione vetrosa. Un materiale è tanto più facilmente ottenibile allo stato vetroso quanto più alta è la sua viscosità in corrispondenza della temperatura di fusione e quanto maggiore è l'entità del riarrangiamento strutturale per dar luogo a un reticolo cristallino.

1.2 La Transizione Vetrosa

Diversamente dai solidi cristallini che fondono a una temperatura ben precisa, i vetri, se riscaldati mostrano un progressivo rammollimento, connesso ad una graduale diminuzione di viscosità fino al valore corrispondente alla temperatura di liquidus. Non si può, perciò, parlare di fusione. La trasformazione graduale viene indicata con il termine di transizione vetrosa. Per capire il fenomeno della transizione vetrosa si possono seguire le variazioni delle proprietà fisiche in un liquido sottoraffreddato. Il glucosio è un esempio di materiale che sottoraffreddato rapidamente può formare un vetro.

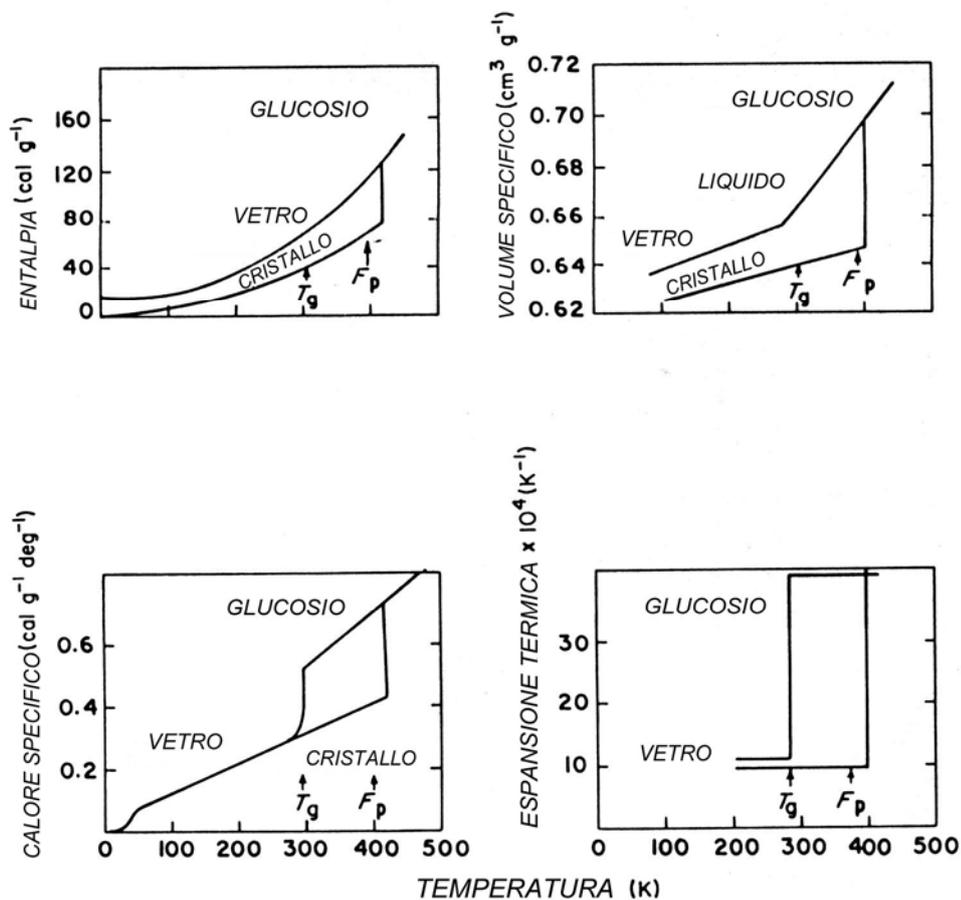


Fig.1.2 Entalpia, calore specifico, volume specifico, coefficiente di espansione termica in funzione della temperatura

In Fig.1.2 sono mostrati i tipici andamenti del calore specifico, dell'entalpia, del volume specifico, del coefficiente di espansione al variare della temperatura. Dalle Fig.1.1 e 1.2 si evince che in corrispondenza della transizione vetrosa entalpia e volume specifico variano con continuità, mentre il calore specifico e il

coefficiente di espansione non sono funzioni continue. Poiché la trasformazione vetrosa è legata alla difficoltà del liquido di assumere strutture di equilibrio metastabile mano a mano che, abbassando la temperatura, la sua viscosità aumenta, è lecito attendersi una dipendenza della temperatura di transizione vetrosa dalla velocità di raffreddamento, cioè del tempo concesso al liquido per un assestamento strutturale. Al variare della velocità di raffreddamento, q , la temperatura di transizione vetrosa, T_g , cambia secondo una legge del tipo:

$$q = q_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT_g}\right) \quad (1.1)$$

dove q_0 è una costante e E_a è un'energia di attivazione il cui valore è molto prossimo al valore dell'energia di attivazione per il flusso viscoso [6].

Data la variabilità di T_g in funzione di q si preferisce parlare di intervallo di transizione vetrosa, entro cui il valore di T_g può variare.

Diverse teorie sono state proposte per spiegare la natura della transizione vetrosa. Tra queste le più accreditate sono la teoria del volume libero e quella dell'eccesso di entropia configurazionale.

La prima teoria è stata sviluppata da Beuche e da Turnbull e Cohen che hanno mutuato il concetto di volume libero dalle teorie sul trasporto nei liquidi. La diffusione nei liquidi è dovuta al salto delle molecole nelle vacanze presenti. Il volume libero è definito come quella parte del volume in eccesso che può essere ridistribuito senza spesa di energia. Nei liquidi è presente una distribuzione casuale di vacanze di diversa dimensione e solo quelle di volume superiore ad un certo valore critico v^* contribuiscono al trasporto. Al diminuire della temperatura il volume libero si contrae con conseguente riduzione del coefficiente di diffusione e della fluidità fino ad arrivare a valori estremamente bassi che caratterizzano la transizione vetrosa. Analogamente, se si riscalda progressivamente un vetro esso si espande allo stesso modo di un solido cristallino, ma oltre un certo valore limite di espansione il volume addizionale può essere ridistribuito senza spendere energia. Avvenuta questa ridistribuzione si manifestano proprietà simili a quelle dei fluidi e quindi si ha la transizione. La

temperatura di transizione vetrosa, T_g , corrisponde quindi alla comparsa di un volume libero che ammette una concentrazione minima di vacanze di dimensioni superiori a v^* . Gibbs e i suoi collaboratori hanno proposto un approccio diverso per spiegare la transizione vetrosa. Secondo quest'ultimo la diffusione e la viscosità derivano da riarrangiamenti cooperativi nel fuso. In base a tale teoria la transizione vetrosa si ha quando l'entropia configurazionale, che rappresenta l'eccesso di entropia del liquido rispetto al solido cristallino, raggiunge un minimo [6].

1.3 Sistemi Vetrosi di Ossidi Inorganici

I vetri costituiti da miscele di ossidi inorganici e, in particolar modo, i vetri silicatici, sono stati i primi sistemi vetrosi scoperti e impiegati dalla civiltà umana. Non stupisce, quindi, che comunemente il termine “vetro” venga impiegato per indicare unicamente questa classe di materiali.

1.3.1 Struttura

La struttura del vetro può essere studiata a diversi livelli. Se ne può studiare l'ordine a corta distanza, vale a dire nel raggio 6-8 Å; si può, d'altra parte, indagare la sua struttura a lunga distanza, il cui limite inferiore è dell'ordine di 30-50 Å. Rimane una regione, compresa tra questi due limiti, che corrisponde alla media distanza, il cui studio è particolarmente difficile, ma la cui importanza appare sempre più rilevante.

Struttura a corta distanza.

L'ordine a corto raggio delle strutture vetrose in generale e dei vetri costituiti da miscele di ossidi inorganici in particolare, è prossimo a quello delle corrispondenti strutture cristalline. Ciò significa che, considerando ad esempio i vetri silicatici, preso un qualunque atomo di silicio nella struttura (eccezion fatta per i siti difettosi), il suo immediato intorno è uguale, per quanto riguarda distanza di legame, angoli di legame e numero di coordinazione, sia nel vetro che nel cristallo.

Si può, quindi, concludere che il vetro possiede un ordine a corto raggio.

Struttura a media distanza.

La determinazione e la descrizione della situazione strutturale a media distanza, cioè fuori della prima sfera di coordinazione, risulta più problematica. Non è più possibile, infatti, prevedere con precisione gli angoli e le distanze di legame ed inoltre la probabilità di incontrare un certo atomo ad una certa distanza non ha più un andamento periodico.

Diversi modelli sono stati proposti per descrivere tale struttura. Essi sono messi a confronto nella Fig.1.3.

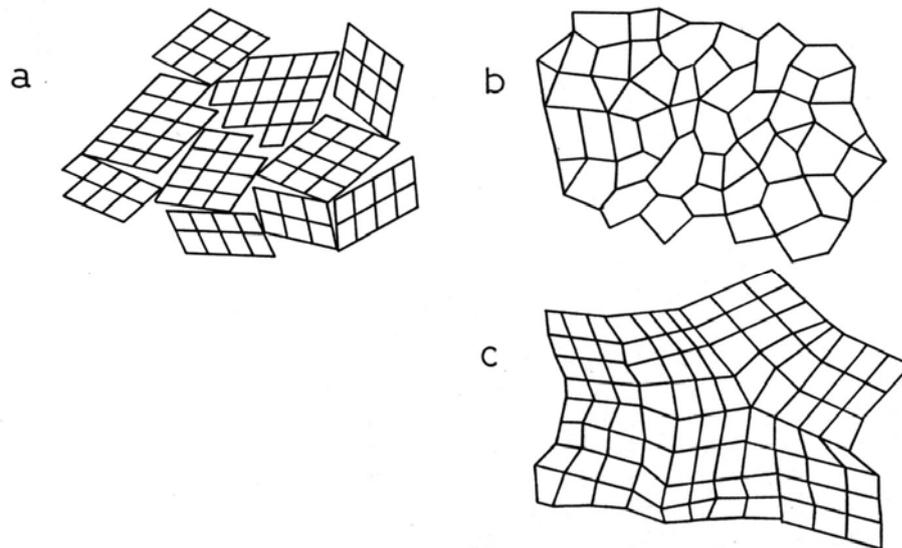


Fig.1.3 Modelli di strutture a media distanza: Ipotesi di Lebedev(a);
Ipotesi di Zachariasen(b); Ipotesi di Porai-Koshits (c)

L'ipotesi più vecchia è quella proposta da Lebedev nel 1921, che descriveva il vetro come costituito da un insieme di “microcristalliti” (Fig.1.3a) [7]. Tale ipotesi perdeva però significato se confrontata con i risultati della Diffrazione di Raggi X, da cui si stimavano dimensioni dei cristalliti non superiori ad alcuni Ångstrom. Tali dimensioni, però, sono confrontabili con quelle di una cella elementare e non ha, perciò, nessun senso parlare di un cristallo così piccolo.

Basandosi proprio sui risultati ottenuti dall'applicazione della tecnica dei raggi X ai vetri, Zachariasen sviluppò un modello strutturale, noto come modello del reticolo disordinato (Fig.1.3b), che costituì una pietra miliare nella scienza del vetro [1,2,3].

Il confronto tra sostanze ottenibili sia sotto forma vetrosa che cristallina portava a dedurre che le forze di legame nei due casi dovevano essere simili. Zachariasen, inoltre, postulò che, come nei cristalli, la struttura dei vetri doveva essere formata da un reticolo tridimensionale continuo. Gli spettri di Diffrazione dei Raggi X avevano mostrato, tuttavia, che tale reticolo non era simmetrico e periodico come nei cristalli. Zachariasen, inoltre, propose che il contenuto energetico di una sostanza allo stato vetroso non si discostasse molto da quello della corrispondente struttura cristallina. Ciò lo portò a concludere che le unità strutturali nei vetri e nei cristalli erano identiche. Nei cristalli tali unità sono disposte nello spazio in modo regolare dando origine a un reticolo ordinato, mentre nei vetri esse sono disposte

in modo non periodico dando origine a una struttura disordinata. Tale differenza è mostrata in Fig. 1.4 dove si riportano, per un ossido di formula generica A_2O_3 la struttura della forma cristallina e di quella vetrosa. Il disordine del reticolo dei sistemi porta, come conseguenza, una distribuzione di angoli di legame e, quindi, di forze interatomiche, che possono spiegare la diminuzione graduale della viscosità al crescere della temperatura.

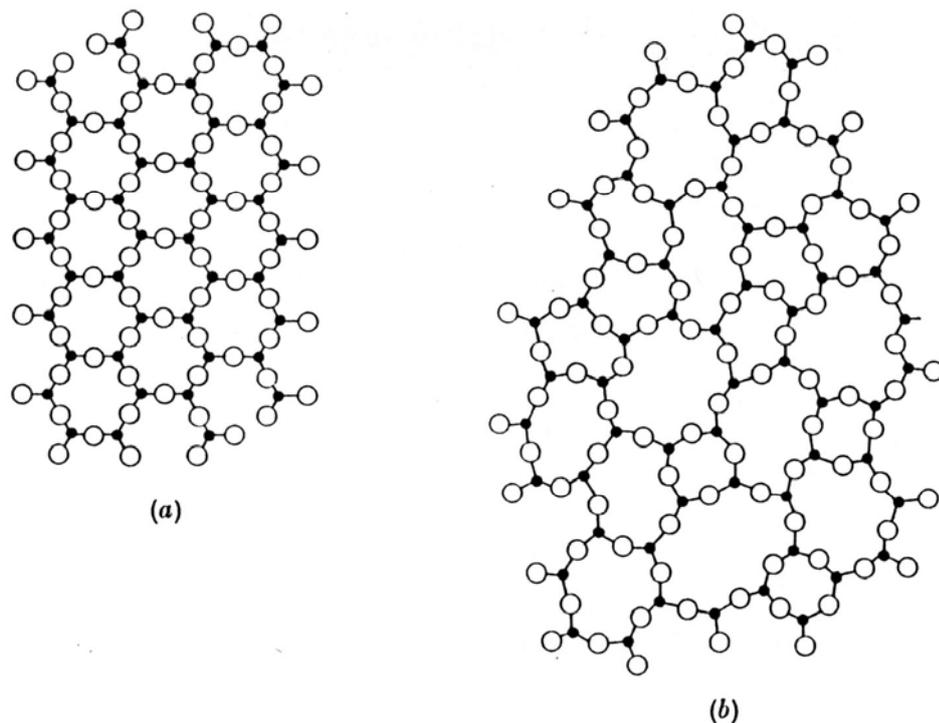


Fig.1.4 Modello bidimensionale di un ipotetico composto A_2O_3 cristallino (a) e vetroso (b)

Come si può osservare, il modello di Zachariasen prevede l'assenza di un ordine a lungo raggio, ma la conservazione di quello a corto raggio che caratterizza il poliedro di coordinazione. Tale modello, inoltre, ipotizzando una struttura completamente aleatoria si contrappone concettualmente all'ipotesi di Lebedev di una struttura parzialmente ordinata. Tale ipotesi, che venne dapprima rigettata a favore dell'ipotesi di Zachariasen, è stata negli ultimi venti anni rivalutata nella forma di Porai-Koshits e nota come l'ipotesi della struttura paracristallina..

In questa ipotesi si suppone che vi siano gradi di ordine che variano localmente con il passaggio progressivo da zone disordinate a zone più ordinate (Fig.1.3c) [7].

Struttura a lunga distanza.

Lo studio della microstruttura del vetro ha messo chiaramente in evidenza l'esistenza in alcuni vetri di microeterogeneità le cui dimensioni tipiche possono variare tra qualche decina e qualche migliaio di Ångstrom.

La presenza di una microstruttura eterogenea deriva dal fenomeno di immiscibilità parziale dei costituenti, che porta a una separazione di fase o durante il raffreddamento o durante il riscaldamento di un vetro inizialmente omogeneo.

1.3.2 Ossidi Formatori, Modificatori e Intermedi

Ossidi quali SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , capaci di dar luogo a vetri, vengono detti *ossidi formatori* per la loro capacità di formare un reticolo tridimensionale disordinato. Esistono altri due tipi di ossidi con diverse funzioni nella struttura dei vetri. Gli ossidi incapaci di formare un reticolo tridimensionale, quali ad esempio gli ossidi dei metalli alcalini, sono detti *ossidi modificatori*, in quanto modificano il reticolo interrompendone la continuità. Vengono poi detti *ossidi intermedi* quegli ossidi quali Al_2O_3 che, pur essendo incapaci di formare vetri, possono entrare a far parte della struttura del vetro.

La funzione di tali ossidi sarà più chiara se si prende in considerazione la struttura della silice vetrosa che può essere ben descritta con il modello di Zachariasen (Fig.1.4).

Se si introduce un ossido modificatore, ad esempio Na_2O , ogni ione sodio Na^+ provocherà la formazione di un ossigeno non a ponte, Fig.1.5, con conseguente indebolimento della struttura.

Queste interruzioni nella continuità del reticolo comportano una diminuzione della viscosità e un aumento del coefficiente di espansione termica.

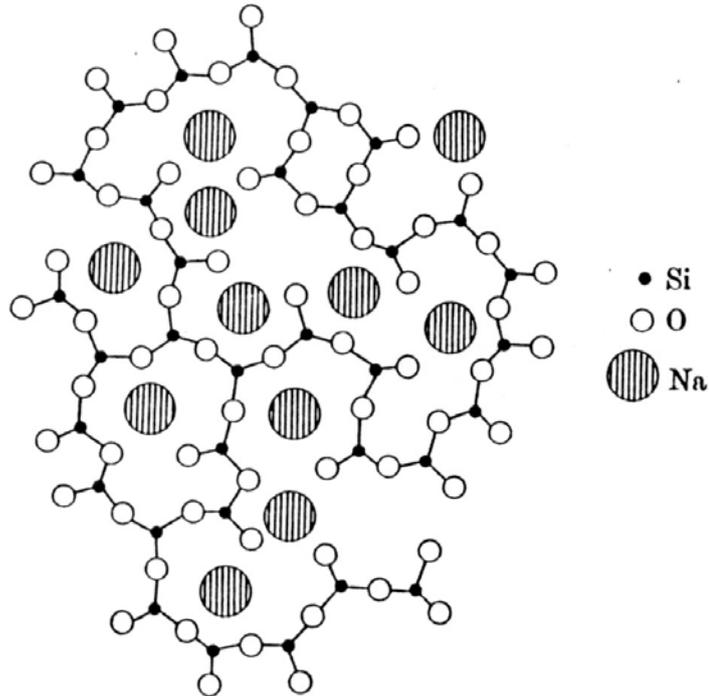


Fig.1.5 Rappresentazione schematica bidimensionale di un vetro soda silice

L'ossido di alluminio è un buon esempio di ossido intermedio. Introducendo Al_2O_3 in un vetro di silice, a causa della scarsa polarizzabilità degli ioni ossigeno, lo ione Al^{3+} assume coordinazione 6 e gioca un ruolo di modificatore. Se, invece, Al_2O_3 viene introdotto in un vetro contenente ossidi alcalini, la presenza di atomi di ossigeno non a ponte, rende possibile allo ione Al^{3+} il raggiungimento della coordinazione AlO_4 . I gruppi AlO_4 possono sostituire i gruppi SiO_4 nella struttura del vetro. Nella sostituzione di uno ione Si^{4+} con uno ione Al^{3+} si ha uno scompenso di carica, che viene compensato dalla carica dello ione alcalino, che non è perciò più in grado di interrompere il reticolo, Fig.1.6.

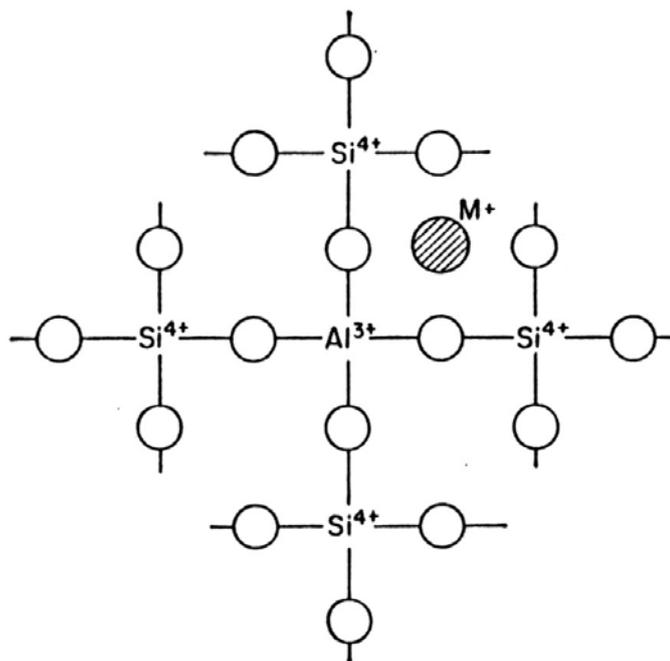


Fig.1.6 Effetto dell'introduzione dell'alluminio in un silicato.

Per predire il ruolo degli ossidi sono stati proposti diversi criteri semi-empirici sulla base della natura dei legami interatomici [1,2,3]. Stanworth ha introdotto il concetto di percentuale di ionicità legata alla differenza di elettronegatività tra il catione e l'ossigeno. Ha così distinto tre classi di ossidi, confrontabili con le categorie di *formatori*, *modificatori* e *intermedi* di Zachariasen basandosi sui valori di elettronegatività dei cationi (Tabella 1.1).

Tabella 1.1 Valori di elettronegatività degli elementi trovati nei vetri costituiti da ossidi inorganici.

I Gruppo		II Gruppo		III Gruppo	
B	2.0	Be	1.5	Mg	1.2
Si	1.8	Al	1.5	Ca	1.0
P	2.1	Ti	1.6	Sr	1.0
Ge	1.8	Zr	1.6	Ba	0.9
As	2.0	Sn	1.7	Li	1.0
Sb	1.8			Na	0.9
				K	0.8
				Rb	0.8
				Cs	0.7

Altri hanno cercato di correlare l'attitudine a dar luogo ad un vetro con la forza dei legami. Sun, ad esempio, ha proposto di valutare la 'forza di legame' dividendo l'energia di dissociazione E_d dell'ossido cristallino nei suoi elementi allo stato vapore, per il numero di ossigeni coordinati dal catione. Riportando questo valore per i vari ossidi, egli ha constatato che i *formatori* hanno "forze" generalmente superiori a 90 kcal/mole, le "forze" dei *modificatori* sono minori di 60 kcal/mole e gli *intermedi* hanno forze comprese tra 60 e 73 kcal/mole.

Mc Millan [1] ha classificato gli ossidi in base al valore della forza di campo ionico dei cationi, Z/r^2 , definita come il rapporto tra la carica del catione (Z) e il quadrato del suo raggio (r). Gli ossidi formatori hanno un elevato valore della forza di campo ionico, compreso tra 14.2 e 75.0; esso, invece, assume valori bassi per gli ossidi modificatori, tra 0.57 e 4.7. Gli *ossidi intermedi*, generalmente hanno forze di campo ionico comprese tra quelle dei *formatori* e dei *modificatori*.

Rawson [3] ha proposto di usare, come parametro per discriminare gli ossidi formatori dai modificatori, il rapporto tra la forza di legame e la temperatura di fusione o di liquidus in Kelvin. Tale criterio mostra la sua efficacia soprattutto se applicato a sistemi binari. Molti di essi, infatti, formano vetri solo in un intervallo di composizioni prossime a quella eutettica, in corrispondenza della quale la temperatura di liquidus assume il valore minimo.

1.4 Transizioni di Fase nei Sistemi Vetrosi

E' noto che le proprietà dei vetri sono fortemente dipendenti dalla loro storia termica a causa delle modifiche strutturali da essa indotte. A temperature relativamente basse si manifestano, infatti, fenomeni di rilassamento strutturale. A causa dell'elevata viscosità del vetro a queste temperature, che ne impedisce movimenti atomici a lungo raggio, tali processi di rilassamento determinano unicamente modifiche strutturali a corto raggio.

In corrispondenza della transizione vetrosa, invece, il reticolo amorfo acquista mobilità, trasformandosi da una struttura rigida a una plastica. Nell'intervallo di transizione vetrosa sono quindi possibili modificazioni a lungo raggio, che possono dar luogo a smescolamento in fase amorfa e/o cristallizzazione [1,2,3]. Quest'ultima è caratterizzata dalla crescita di una fase cristallina, la cui composizione può differire da quella della fase liquida da cui si è originata. La cristallizzazione è il risultato di due processi ben distinti: nucleazione e crescita dei cristalli [1,2,3].

Lo smescolamento in fase amorfa è caratterizzato dallo sviluppo di due o più fasi amorfe di composizione diversa da quella di partenza. Tale smescolamento si può manifestare attraverso un processo di nucleazione e crescita o come decomposizione spinodale; quest'ultima caratterizzata dalla formazione di due fasi per variazione progressiva della composizione [1,2,3,6].

1.4.1 Cristallizzazione

La cristallizzazione di un vetro o devetrificazione è il processo mediante il quale si ha la formazione di una fase cristallina dal sistema vetroso di partenza. Essa è il risultato di due processi ben distinti: nucleazione e crescita dei cristalli [1,2,3,6].

La nucleazione comporta la formazione di regioni caratterizzate da un ordine atomico più a lungo raggio di quelle normalmente presenti nella fase liquida.

La formazione di un nucleo in un liquido, ossia di un piccolo volume di fase cristallina, comporta la creazione di un'interfaccia liquido-cristallo. A quest'ultima è associato un aumento di energia libera che, a seconda delle dimensioni del nucleo, può essere maggiore della diminuzione di energia libera legata alla cristallizzazione. In tal caso il nucleo sarà instabile ed è più propriamente detto 'embrione'.

Un nucleo, quindi, può essere considerato come un piccolo raggruppamento di particelle che nel vetro assumono la sistemazione ordinata conforme alla struttura della sostanza allo stato cristallino.

Il processo di nucleazione può avvenire alla superficie o nella massa di un vetro. Nel caso di nucleazione di superficie i cristalli nucleano all'interfaccia vetro-atmosfera e crescono perpendicolarmente a detta interfaccia. Nella nucleazione di massa i nuclei possono formarsi nella massa del vetro (nucleazione omogenea) o essere sostanze estranee (nucleazione eterogenea).

Al punto di fusione, l'energia libera di una data quantità di materiale è la stessa sia se il materiale è cristallino che se è liquido. A temperatura più bassa la forma cristallina ha un'energia libera più bassa; ciò determina l'esigenza termodinamica della formazione di cristalli. La presenza di nuclei nel liquido si può avere anche a temperature più alte del punto di fusione. Essi possono essere particelle di materiale estraneo, minuti frammenti di cristallo non completamente fuso, graffi in superficie; le stesse irregolarità delle pareti del contenitore possono rappresentare dei siti favorevoli alla nucleazione. La presenza di minute particelle solide catalizza la formazione dei nuclei, in quanto esse rappresentano una superficie di separazione, che altrimenti si dovrebbe creare con dispendio di energia, sulla quale si possono formare i nuclei. Lo stesso si verifica all'interfaccia tra la superficie del vetro e l'atmosfera. L'efficacia degli agenti nucleanti sarà tanto maggiore quanto minore è la tensione interfacciale tra questi e la fase cristallina neo-formata e quanto più simili sono le loro strutture cristalline. In assenza di agenti nucleanti è necessario considerare la velocità con cui i nuclei si formano spontaneamente nel liquido.

Il processo di cristallizzazione si completa con l'accrescimento dei nuclei. Tale accrescimento richiede generalmente una diffusione a lungo raggio su distanze crescenti col tempo.

La velocità dei processi di nucleazione e crescita dei cristalli al crescere del sottoraffreddamento, Fig.1.7, dapprima aumenta poiché prevale l'effetto dovuto all'aumento della differenza di energia libera tra il liquido sottoraffreddato e il solido cristallino, poi diminuisce perché l'aumentare della viscosità del liquido sottoraffreddato impedisce processi di riarrangiamento atomico a lungo raggio e diffusione che sono necessari per la nucleazione e crescita cristallina. Al di sotto della temperatura di liquidus esiste un intervallo di temperature, indicato come

zona metastabile del sottoraffreddamento, in cui i nuclei non si formano con velocità apprezzabile. Essi si originano ad una velocità rilevabile solo se il liquido è sottoraffreddato al di sotto di una temperatura critica; il grado di sottoraffreddamento richiesto dipende dai valori relativi dell'energia libera interfacciale e dell'energia libera di cristallizzazione.

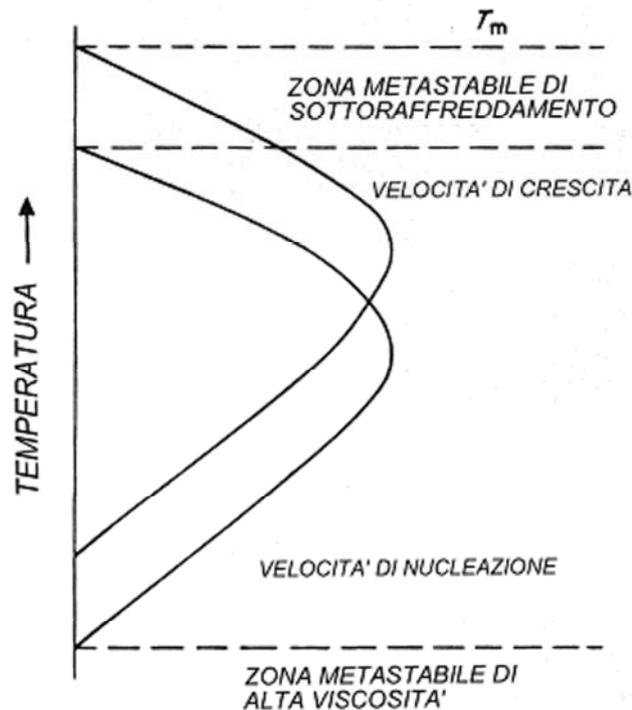


Fig.1.7 Velocità di nucleazione omogenea e di crescita dei cristalli in un liquido sottoraffreddato in funzione della temperatura

1.4.2 Smescolamento in Fase Amorfa.

Molti sistemi vetrosi, al di sopra della temperatura di transizione vetrosa, sono interessati dal fenomeno della separazione di fase. Tale effetto è di estrema importanza in alcune applicazioni; infatti molti vetro-ceramici di recente sviluppo sono stati ottenuti dalla cristallizzazione di vetri caratterizzati dalla presenza di due fasi amorse [2]. Un'altra applicazione dello smescolamento in fase amorfa è la produzione del vetro Vycor. Esso è preparato a partire da un vetro borosilicatico in cui, per effetto di un trattamento termico, è indotta una separazione in due fasi interconnesse, una ricca in SiO_2 e l'altra ricca in B_2O_3 . Quest'ultima viene rimossa con attacco acido, ottenendo, quindi, un vetro di silice quasi pura, estremamente poroso, che viene impiegato per realizzare setacci biologici. Un ulteriore riscaldamento dello stesso, ne determina la compattazione, producendo

un vetro di silice a bassa porosità (Vycor) con un contenuto minimo di impurezze. Con questo processo è, quindi, possibile realizzare vetri di silice senza raggiungere le temperature elevate richieste per la produzione degli stessi a partire da SiO_2 pura.

Analizzando graficamente l'andamento della composizione di un sistema vetroso in funzione della temperatura, si può osservare come lo smescolamento in fase amorfa sia associato alla presenza di una lacuna di miscibilità. Il valore di temperatura più basso al quale si ha ancora una singola fase termodinamicamente stabile viene definito temperatura di "consolute" (T_c). Al di sotto di tale temperatura risultano stabili le due fasi separate.

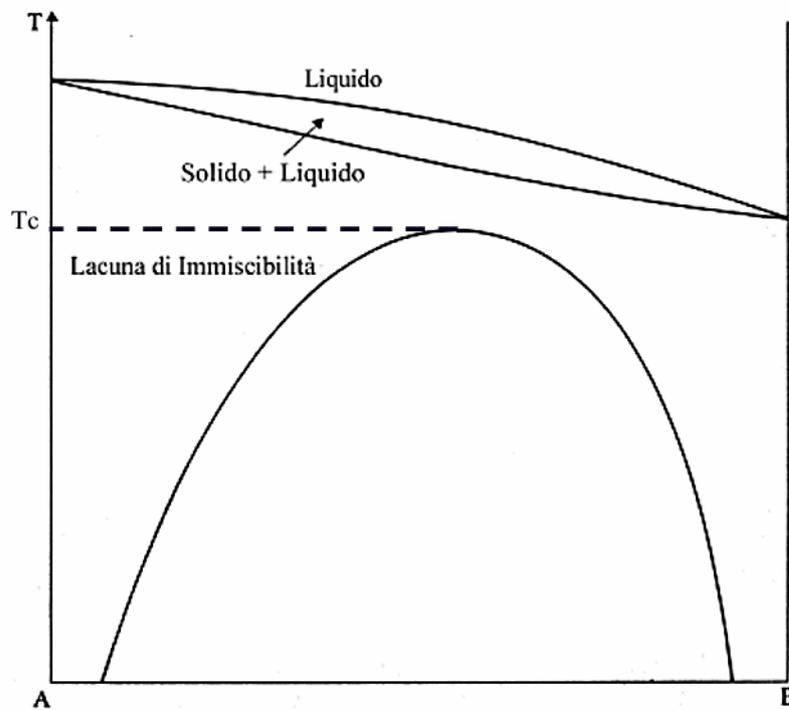


Fig.1.8 Diagramma di stato Temperatura – Composizione per un sistema che mostra una lacuna di immiscibilità.

Il processo di separazione di fase può avvenire secondo due meccanismi: decomposizione spinodale e nucleazione e crescita. Il meccanismo di decomposizione spinodale è caratterizzato dall'assenza di barriere energetiche alla nucleazione, pertanto produce una struttura la cui composizione può variare con continuità e che mostra un alto grado di connettività. Il meccanismo di nucleazione e crescita, al contrario, è caratterizzato dalla presenza di barriere alla

nucleazione, pertanto, dà origine a fasi isolate, generalmente di forma sferica e con bassa connettività. Come mostrato nelle seguenti micrografie, nel caso dello smescolamento per decomposizione spinodale è possibile osservare un'interfaccia tra le due fasi molto diffusa, con una regolarità nella distribuzione di dimensioni e posizione delle particelle della seconda fase. Nel caso della separazione di fase per nucleazione e crescita si osserva una netta interfaccia tra le fasi durante la crescita ed inoltre risulta del tutto casuale la distribuzione di posizione e dimensioni delle particelle della seconda fase [2,3,6].

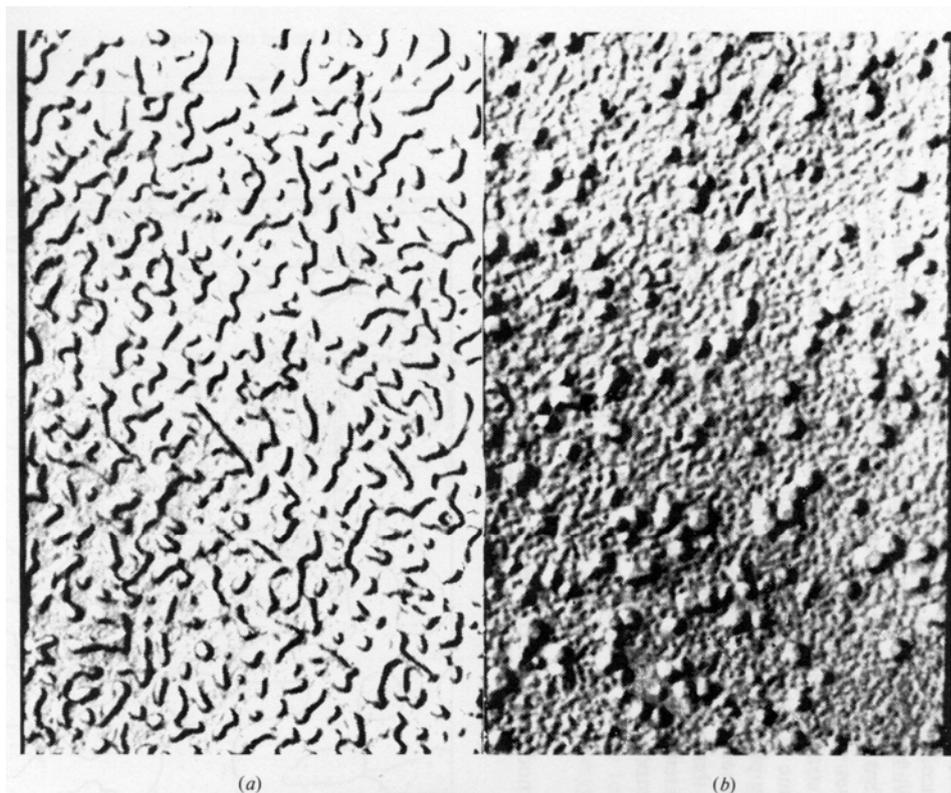


Fig.1.9 Micrografie SEM di vetri silicatici che mostrano separazione di fase per decomposizione sinodale (a) e per nucleazione e crescita (b)

1.4.3 Smescolamento dovuto alla Presenza di Ossidi.

Molto spesso è possibile attribuire le cause dello smescolamento alla presenza degli stessi ossidi formatori all'interno del sistema vetroso considerato.

I sistemi vetrosi silicatici, il cui reticolo è formato da gruppi tetraedrici SiO_4 , possono contenere anche altri gruppi triangolari o tetraedrici di composizione differente. In alcuni casi tali sistemi sono stabili, pertanto si ottiene una sola fase

vetrosa, in altri casi, invece, raffreddando il fuso si osserva uno smescolamento in due fasi distinte. Le cause dello smescolamento possono essere di natura geometrica. La presenza di numerosi gruppi triangolari o tetraedrici all'interno del reticolo silicatico, che differiscono significativamente per dimensione dai tetraedri SiO_4 , possono indurre considerevoli distorsioni nel legame Si-O-Si. Tali distorsioni aumentano la possibilità che il sistema si smescoli per dare origine a due fasi separate termodinamicamente più stabili: una ricca in silice e l'altra contenente un'elevata concentrazione di gruppi estranei.

Spesso i reticoli silicatici contengono ioni il cui numero di coordinazione varia con la temperatura. Pertanto, ioni che ad elevate temperature formano gruppi tetraedrici possono, al diminuire della temperatura, dare origine ad esempio a gruppi ottaedrici con evidente incompatibilità con il reticolo silicatico.

La presenza di ioni formatori aventi carica differente da quella del silicio (+4) può essere un'ulteriore causa di instabilità nel sistema vetroso e può quindi portare allo smescolamento. Uno ione avente carica maggiore rispetto all'atomo di silicio, risulta difficile da inserire all'interno del reticolo silicatico. Le possibili configurazioni di una struttura silicatica che ospita uno ione X^{+5} vengono riportate nella seguente figura:

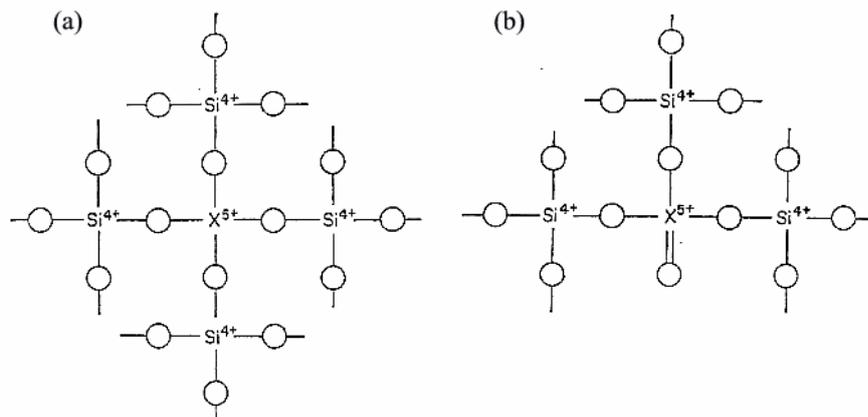


Fig.1.10 Rappresentazione bi-dimensionale delle configurazioni di una struttura contenente uno ione X^{+5}

Nel caso di Fig.1.10(a) si ha un'elevata instabilità dovuta all'impossibilità di raggiungere un'elettroneutralità nella regione del reticolo prossima allo ione X^{+5} .

L'elettroneutralità può essere raggiunta nella configurazione di Fig.1.10(b), ma in questo caso si ha un'unità tetraedrica asimmetrica che causa distorsioni nei legami del reticolo silicatico.

Anche la presenza di ioni interstiziali può essere causa di separazione di fase. In particolare, nel caso di ioni interstiziali caratterizzati da un'elevata forza di campo ionico, l'elevata distorsione sul legame Si-O-Si, può portare allo smescolamento in due fasi distinte: una ricca in silice e contenente solo pochi ioni interstiziali, l'altra contenente un'elevata concentrazione dei ioni interstiziali.

Ioni caratterizzati da una bassa forza di campo ionico, come ad esempio il sodio e il potassio, non danno origine a smescolamento, le forze elettrostatiche imposte risultano troppo deboli per causare distorsioni considerevoli sui legami del reticolo silicatico. Al contrario, ioni come il calcio e il magnesio, dalla elevata forza ionica, possono causare separazione di fase.

I sistemi vetrosi costituiti da litio, con moderata forza di campo ionico (2.78), e silicio danno origine a fenomeni di smescolamento solo nel caso di composizioni contenenti basse concentrazioni di litio (inferiori al 20% molare) [1].

1.5 Vetrocereamici

I vetrocereamici sono solidi policristallini preparati per cristallizzazione controllata di vetri [1,8,9].

La cristallizzazione viene realizzata sottoponendo vetri di opportune composizioni ad una serie di accurati trattamenti termici. Lo scopo di tali trattamenti è quello di convertire il vetro in un materiale ceramico microcristallino avente proprietà superiori a quelle del vetro di partenza. In molti casi il processo di cristallizzazione è completo ma spesso è presente una piccola porzione di fase vetrosa che esercita sovente una marcata influenza sulle proprietà del vetrocereamico.

Nei vetrocereamici le fasi cristalline sono interamente prodotte mediante la crescita dei cristalli da una fase vetrosa omogenea e la dimensione dei cristalli risulta considerevolmente più piccola rispetto a quella ottenuta nei materiali ceramici dove la maggior parte della fase cristallina è introdotta nella preparazione. Una delle proprietà più importanti dei vetrocereamici è l'elevata resistenza meccanica, favorita da una microstruttura a grana fine, pertanto diventa di estrema importanza nel processo di produzione di tali materiali l'ottenimento di cristalli di piccole dimensioni strettamente interconnessi.

Per ottenere un gran numero di piccoli cristalli piuttosto che un piccolo numero di grossi cristalli è necessario avere un'efficiente nucleazione raggiungibile con un accurato trattamento termico. Dopo la nucleazione è necessario innalzare la temperatura per permettere la crescita dei cristalli. La velocità di crescita della temperatura deve essere attentamente controllata per evitare deformazioni nel vetrocereamico. Una rappresentazione schematica dei trattamenti termici necessari per la trasformazione di un vetro in un vetrocereamico è riportata nella seguente figura:

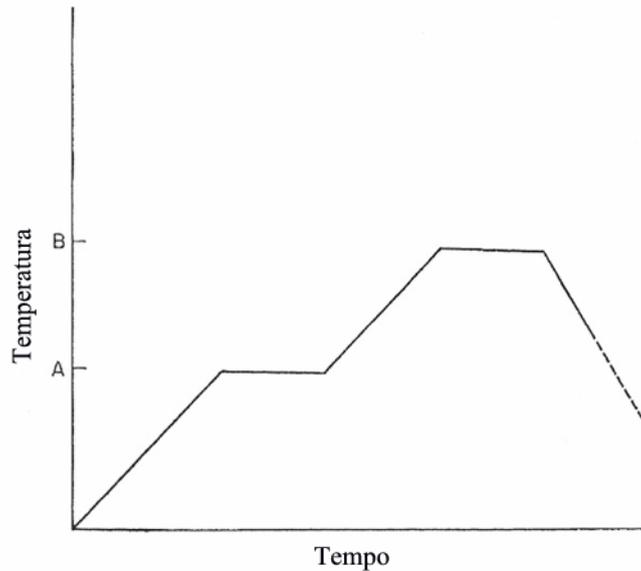


Fig1.11 Rappresentazione schematica dei trattamenti termici per la produzione di vetroceramici(A: temperatura di nucleazione, B: temperatura di cristallizzazione)

Il primo stadio del processo consiste nel riscaldare il vetro da temperatura ambiente alla temperatura di nucleazione. La velocità di riscaldamento in questo stadio deve essere tale da evitare alte tensioni che potrebbero dare origine a fratture. La temperatura di nucleazione viene determinata sperimentalmente e si trova generalmente nel campo di temperature alle quali le viscosità sono comprese tra 10^{11} e 10^{12} poise. Di solito la durata del primo trattamento termico, alla temperatura di nucleazione, varia dalla mezz'ora alle due ore. Dopo lo stadio della nucleazione la temperatura è innalzata con velocità controllata per permettere che la successiva crescita dei cristalli avvenga in assenza di deformazione negli oggetti di vetro.

La temperatura alla quale si effettua il successivo trattamento isoterma di cristallizzazione dipende dalla dimensione voluta dei cristalli ed è scelta in modo da raggiungere il massimo della cristallizzazione evitando eccessive deformazioni nel materiale. La temperatura alla quale si ha la massima velocità di cristallizzazione sarà comunque più bassa di $25-50^{\circ}\text{C}$ rispetto alla temperatura alla quale la fase cristallina inizierebbe a fondere. Di solito il trattamento di cristallizzazione ha una durata di circa un'ora, ma periodi più lunghi possono essere necessari per aumentare il grado di cristallinità nel prodotto finale desiderato. Dopo la cristallizzazione il materiale viene raffreddato a temperatura

ambiente, tale raffreddamento può avvenire rapidamente in quanto i vetroceramici resistono bene ad elevati gradienti termici grazie all'elevata resistenza meccanica. Inoltre a differenza dei vetri, i vetroceramici non richiedono alcun trattamento finale alla temperatura di annealing per eliminare eventuali stress residui nel prodotto finito, in quanto, grazie alle dimensioni molto piccole dei cristalli risultano di fatto trascurabili stress generati da variazioni di volume.

Modificando in modo controllato sia la composizione chimica che la microstruttura è possibile variare in modo controllato le proprietà fisiche dei materiali vetroceramici in base alle specifiche applicazioni richieste. È possibile ottenere, pertanto, prodotti caratterizzati non solo da elevata resistenza meccanica, ma anche da bassi coefficienti di espansione termica, buona durabilità chimica ed elevata conducibilità elettrica [1].

1.6 Tecniche di Preparazione

1.6.1 Fusione e Tempra

La tecnica correntemente impiegata per la preparazione dei vetri consiste nella fusione e tempra di miscele di ossidi inorganici [5]. Un comune vetro soda-calcio-silice viene preparato mescolando allo stato solido carbonato di sodio, carbonato di calcio e sabbia (cristalli di quarzo) con l'aggiunta di alcuni costituenti minori. Quando tale miscela è portata ad alta temperatura il carbonato di sodio e il carbonato di calcio reagiscono con il quarzo liberando CO_2 e producendo un silicato fuso alquanto viscoso. I piccoli cristalli di quarzo normalmente non fondono a tale temperatura. Essi reagiscono lentamente per formare un silicato diminuendo di dimensione con il procedere della reazione allo stato fuso. Quando la reazione è completa ad alta temperatura esiste un liquido ionico costituito da anioni silicati e da cationi di sodio e calcio. La struttura degli anioni silicati dipende dalla composizione chimica e dalla temperatura. In particolare, il fuso si compone di una miscela di anioni silicato che differiscono tra loro per il numero di atomi di silicio e di ossigeno. Le dimensioni di tali anioni sono molto più piccole delle dimensioni dei cristalli iniziali di quarzo, raramente inferiori al micron. Inoltre, mentre i cristalli iniziali di quarzo hanno solo ossigeni a "ponte tra due atomi di silicio", il prodotto della reazione costituito da anioni silicati è composto sia da ossigeni "a ponte" che da ossigeni "non a ponte". Se il processo di fusione ad alte temperature viene condotto in un tempo sufficientemente lungo si ottiene una buona omogeneizzazione allo stato liquido. Per quanto riguarda la purezza, bisogna tener conto del fatto che nei vetri ottenuti per fusione e tempra essa può essere influenzata dalle possibili reazioni che possono aver luogo ad alte temperature tra i silicati fusi e i materiali refrattari di cui è costituito il contenitore. Per evitare tali inconvenienti si preferisce utilizzare contenitori in platino.

1.6.2 Processo Sol-Gel

Un sol è una dispersione di particelle solide in un liquido. È possibile precipitare le particelle del sol che sono amorfe o cristalline, o far sì che le particelle amorfe cristallizzino attraverso un processo di dissoluzione e riprecipitazione. Quest'ultimo processo consente di ottenere particelle di dimensioni molto più

piccole (submicron) rispetto alle tecniche di produzione tradizionali. Se la solubilità della fase solida nel liquido è bassa, i monomeri possono unirsi irreversibilmente in aggregati (cluster) sempre più grandi, così da rendere impossibile il riarrangiamento in una struttura di equilibrio. In questo caso i cluster polimerici hanno una struttura a frattali che è completamente diversa dai ceramici; essi hanno tipicamente una più bassa connettività (ossia un minor numero di ossigeni a ponte) e contengono un maggior numero di gruppi idrossidi e di ligandi organici. Un gel consiste in un reticolo solido continuo che si estende a tutto il volume a disposizione e che ingloba il solvente. Il reticolo può derivare dalla destabilizzazione, di un sol di particelle, causata dalla riduzione del doppio strato repulsivo, oppure può derivare dalla reticolazione (crosslinking) di cluster polimerici. In tutti i casi l'energia libera del gel è molto simile a quella del sol, poiché relativamente pochi legami devono formarsi per produrre un aggregato molto esteso, ciò giustifica l'assenza di eventi termici durante il processo di gelazione. Il gel ha energia libera maggiore di quella dei vetri ottenuti per fusione a parità di composizione, in quanto presenta un'area interfacciale più grande e più bassa densità, dovuta ad una minore reticolazione, con presenza di gruppi terminali OH e OR. Il gel è instabile in quanto non c'è una barriera di energia ad impedire che esso evolva per formare uno strato vetroso, ma la sua struttura si conserva poiché la mobilità degli atomi è limitata a bassa temperatura. Invecchiando la struttura evolve verso uno stato amorfo più denso o uno stato cristallino, e la mobilità è resa possibile a temperature più alte e/o dalla presenza di un solvente. Durante il riscaldamento la densità del gel aumenta poiché viene fornita l'energia termica necessaria per la formazione di nuovi legami tra catene (crosslinks); riscaldando ulteriormente il gel sinterizza riducendo la porosità.

La procedura sol-gel può essere schematizzata mediante i seguenti tre stadi:

1. Idrolisi e policondensazione di alcossidi metallici.
2. Trasformazioni del gel umido, nel prodotto gel secco
3. modificazione delle proprietà del gel secco, mediante variazioni molecolari strutturali in modo da ottenere il prodotto finito.

Gli alcossidi metallici comunemente utilizzati come reagenti per la sintesi di materiali vetrosi e vetroceramici sono quelli del III e IV gruppo o dei primi gruppi dei metalli di transizione della tavola periodica (Si, Ge, Al, Zr, Ti, V ecc.). Questi hanno formula generale $M(OR)_n$ dove con M si indica il metallo con valenza n, e

con R si indica un gruppo alchilico avente formula generale C_kH_{2k+1} . A causa dell'elevato valore di elettronegatività dell'ossigeno i legami M-O-C sono generalmente altamente polarizzati. In particolare, il grado di covalenza del legame M-O è funzione non solo dell'elettronegatività del metallo, ma anche dell'effetto induttivo che il gruppo alchilico esercita sul legame stesso. Tale aspetto assume particolare rilevanza rispetto alla velocità della reazione di idrolisi, per quest'ultima si ipotizza, infatti, un meccanismo di sostituzione nucleofila del secondo ordine per cui quanto maggiore è la polarità del legame M-O tanto più veloce sarà l'attacco del nucleofilo. La temperatura relativamente bassa del processo sol-gel offre innumerevoli vantaggi. Tale tecnica usa temperature inferiori a 1000°C , mentre le temperature richieste per la tecnica tradizionale sono maggiori di 1400°C e, a volte, anche di 2000°C .

Operando a basse temperature si ottiene non solo un risparmio energetico, ma soprattutto una riduzione dell'inquinamento atmosferico. La possibilità di lavorare a basse temperature permette, inoltre, di realizzare una nuova classe di materiali vetrosi in cui oltre alla matrice di atomi di silicio e ossigeno è possibile introdurre costituenti di natura organica. I precursori per la sintesi di questi materiali ibridi organico-inorganici sono alcossidi di silicio modificati, in cui il gruppo alchilico è direttamente legato al silicio e non subisce l'attacco nucleofilo dell'acqua durante l'idrolisi. Il sostituito di natura organica può anche essere semplicemente intrappolato nella matrice silicatica. Ad esempio è possibile immobilizzare enzimi o altre biomolecole nel vetro sol-gel. Le proprietà di trasparenza, elevata superficie idrofila e la buona stabilità chimica e termica della matrice vetrosa rendono questi materiali adatti ad essere utilizzati ad esempio nella biocatalisi e come sensori ottici. Molte volte i vetri preparati via sol-gel hanno particolari proprietà dovute al gel stesso. Ad esempio, la presenza di gruppi residui OH nel gel può catalizzare la formazione di vetroceramici. Inoltre il volume e la distribuzione dei pori, l'area superficiale o la reattività superficiale sono variabili che possono essere controllate per ottenere dei risultati specifici. Le strutture metastabili e porose create in soluzione possono essere preservate nel prodotto finale e grazie al migliore controllo microstrutturale ottenibile con la tecnica sol-gel è possibile realizzare materiali per applicazioni in filtrazione, separazione e sensoristica. Infine, la produzione di film sottili ottenibili attraverso la tecnica Sol-Gel offre importanti applicazioni in elettronica, ottica, membrane e film protettivi.

Tra gli svantaggi del metodo sol-gel bisogna considerare l'elevato costo delle materie prime, un grande ritiro durante il processo di formazione, residua porosità, residui gruppi idrossilici e carboniosi. Inoltre bisogna tener presente la tossicità delle soluzioni organiche utilizzate e i lunghi tempi di processo [10,11,12].

Trasformazioni Chimiche nel Processo Sol-Gel

Le reazioni che descrivono il processo sol-gel nell'ambito della produzione di geli silicatici vengono riportate di seguito.

Reazione di idrolisi:



Reazioni di condensazione:



Dove R rappresenta un gruppo alchilico $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}$

Nella reazione di idrolisi si ha la sostituzione di un gruppo alcossidico (OR) con un gruppo ossidrilico (OH). Nelle successive reazioni di condensazione si ha la formazione di legami silossanici (Si-O-Si) con formazione di acqua (reazione 1.2) o alcol (reazione 1.3).

La possibilità di variare il tipo di solvente, le quantità relative di alcossido metallico e acqua nella reazione di idrolisi, la forza ionica del mezzo di reazione, il tipo e la quantità di catalizzatore, ottenendo prodotti dalle differenti proprietà, rappresenta indubbiamente uno dei maggiori vantaggi offerti dal metodo sol-gel. A seconda delle condizioni di preparazione si possono ottenere sistemi vetrosi dalla differente microstruttura, come riportato nella Fig.1.12.

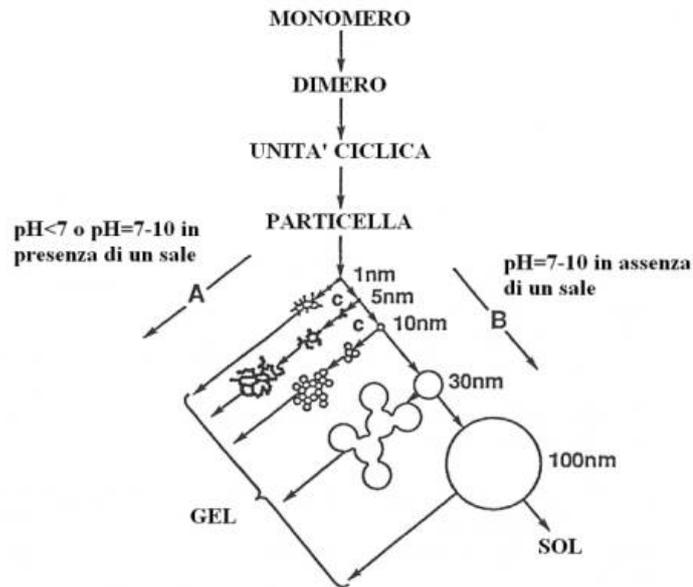


Fig. 1.12 Prodotti della polimerizzazione in ambiente acido o in presenza di un sale (A), ambiente basico (B)

Quando la polimerizzazione è condotta in ambiente basico le particelle si aggregano formando un numero minore di particelle di dimensioni maggiori. In tal caso il prodotto finale della polimerizzazione è un sol. Al contrario, in ambiente acido, o in presenza di un sale (agente flocculante), le particelle si aggregano in reticoli tridimensionali formando il gel [10].

Operando in ambiente basico è possibile ottenere sospensioni monodisperse di particelle di silice aventi forma sferica e dimensioni colloidali utilizzando il “Metodo di Stober” [13].

Tale metodo è basato sulle reazioni di idrolisi e condensazione di alcossidi di silicio in soluzioni di etanolo, contenenti acqua e ammoniaca.

L’ammoniaca viene utilizzata come catalizzatore morfologico, in sua assenza infatti le particelle prodotte hanno forme irregolari. Variando opportunamente le concentrazioni di alcossido, acqua e ammoniaca, è possibile ottenere particelle della dimensione desiderata.

Applicando il metodo di Stober al tetra-etil-ortosilicato (TEOS) Bogush et al. [14], hanno ricavato gli intervalli di concentrazione di TEOS, acqua e ammoniaca entro i quali le dimensioni delle particelle del sol risultano monodisperse.

Vengono di seguito riportati gli andamenti delle dimensioni finali delle particelle al variare delle concentrazioni di acqua e ammoniaca.

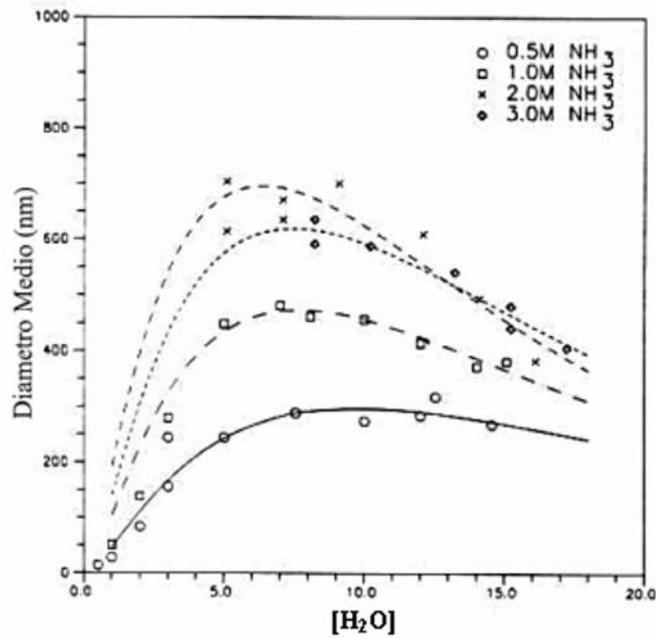


Fig.1.13 Dimensione media delle particelle al variare delle concentrazioni di H_2O e NH_3 per $[TEOS]=0.17M$.

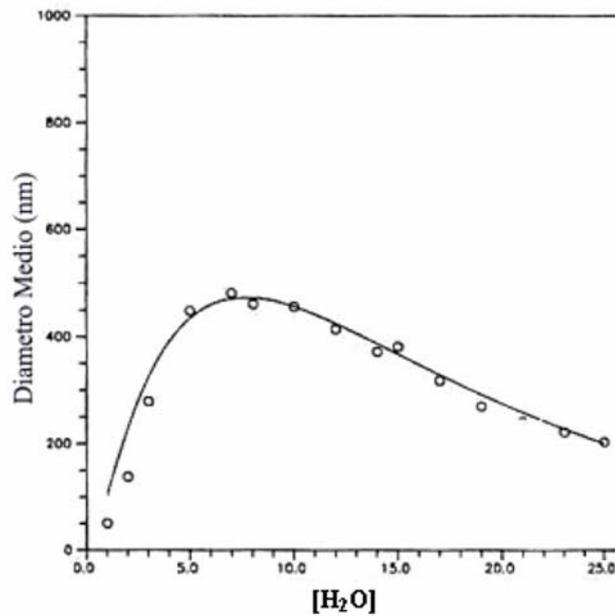


Fig.1.14 Dimensione media delle particelle al variare delle concentrazioni di H_2O e NH_3 per $[TEOS]=0.3M$

È possibile notare come la distribuzione delle dimensioni delle particelle presenta un valore massimo all'aumentare sia della concentrazione di acqua che di ammoniaca.

Andamenti simili sono stati ottenuti per valori della concentrazione di TEOS compresi tra 0.1 e 0.5M, e le dimensioni massime delle particelle si hanno in corrispondenza di concentrazioni molari d'acqua pari a 7M e di ammoniaca pari a 2M. Sistemi ottenuti mescolando elevate concentrazioni di TEOS e ammoniaca, 0.5 M TEOS e 2.0-3.0 M acqua, portano alla formazione di particelle di dimensioni eterodisperse [13].

Quando la polimerizzazione viene condotta in ambiente acido, il prodotto ottenuto è il gel polimerico ("wet-gel"), la successiva trasformazione nel prodotto essiccato ("dry-gel") consiste nell'allontanamento della fase liquida residua, costituita essenzialmente da acqua e alcoli, mediante un blando riscaldamento fino a temperature inferiori a 100°C. Questa trasformazione comporta una forte diminuzione delle dimensioni lineari del reticolo del gel producendo così un solido poroso ("xerogel").

Lo stadio finale della procedura sol-gel consiste nella trasformazione del gel essiccato nel prodotto finale, vetro o vetroceramica, mediante un opportuno trattamento termico a temperature più elevate di quelle richieste per la procedura di essiccazione, ma inferiori alla temperatura di transizione vetrosa del corrispondente vetro ottenuto per fusione. In questo stadio si ha la rimozione dei gruppi idrossilici residui nel gel secco con la contemporanea formazione di composti organici (alcoli, esteri ecc.) [10].

CAPITOLO 2

Durabilità Chimica dei Vetri

2.1 Durabilità Chimica

L'esperienza quotidiana suggerisce che i materiali vetrosi non sono inerti. Se si espone, infatti, una lastra di vetro all'aria umida e al caldo, la sua superficie nel tempo subisce un processo di alterazione, causato dalla reazione tra la superficie del vetro e l'umidità dell'atmosfera, che si evidenzia con la formazione di una crosta bianca superficiale.

Analizzando le superfici di vari campioni vetrosi si osserva che esse differiscono per composizione dal cuore del campione stesso. Ciò implica che la composizione della superficie del campione non dipende esclusivamente dai suoi costituenti, ma può essere fortemente influenzata da altri fattori come la tecnica di produzione e l'ambiente circostante.

Il termine “durabilità chimica” viene usato, convenzionalmente, per esprimere la resistenza offerta dai materiali vetrosi agli attacchi chimici causati dall'esposizione ad agenti atmosferici o a soluzioni acquose [3].

Non esiste una misura assoluta della durabilità chimica, essa viene valutata confrontando le variazioni subite dalle superfici di diversi sistemi vetrosi sottoposti agli stessi trattamenti.

In passato, la durabilità veniva misurata valutando esclusivamente le variazioni superficiali subite dai sistemi vetrosi. Attualmente l'attenzione è stata rivolta anche alle variazioni di concentrazione e composizione subite dalla soluzione a contatto con esso.

Importanti analisi sulla durabilità sono state effettuate per confrontare le velocità di attacco di soluzioni liscivianti su differenti composizioni vetrose trattate in condizioni simili [2].

2.2 Reazioni del Vetro in Soluzioni Acquose

Quando un campione di vetro viene messo a contatto con una soluzione acquosa, gli ioni alcalini vengono estratti preferenzialmente dalla superficie del campione con differenti velocità, creando così uno strato superficiale alterato avente composizione chimica differente da quella del vetro di partenza.

Lo spessore dello strato alterato aumenta nel tempo, formando una barriera attraverso la quale ulteriori ioni devono diffondere prima di venire in contatto con la soluzione acquosa; nel tempo, pertanto, si riduce la velocità di estrazione degli ioni alcalini.

Recenti studi di Diffrazione dei Raggi X hanno mostrato che lo strato alterato ricco in silice, formato durante il processo di alterazione del vetro, è caratterizzato da una struttura equivalente a quella della silice amorfa.

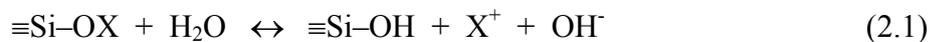
Lo spessore e la compattezza di tale film variano con la composizione del vetro e per gli stessi campioni dipendono dalle condizioni in cui l'analisi viene condotta, ad esempio il tempo, la temperatura, il pH della soluzione.

In condizioni identiche di attacco, nei vetri con durabilità maggiore, lo spessore dello strato alterato è minore [2].

Si possono avere due tipi di reazione dei vetri alcalino-silicatici e alcalino-calcio-silicatici in soluzioni acquose:

REAZIONE 1

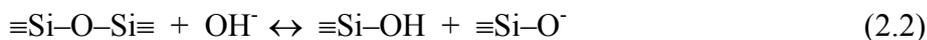
Reazione di idrolisi superficiale che prevede lo scambio di ioni alcalini e/o alcalino terrosi (X) del vetro con gli ioni idrogeno forniti dall'acqua. Ciò determina la formazione di gruppi silanolicci:



Tale reazione è controllata dalla diffusione di ioni e la quantità di ioni estratti varia con la radice quadrata del tempo. Inoltre, la formazione di ioni OH^- all'interfaccia vetro-soluzione, causa un aumento di pH fino a valori prossimi a 10, che determina un attacco alla struttura silicatica nella Reazione 2.2.

REAZIONE 2

L'aumento di pH della Reazione 1 porta alla rottura dei legami silossanici e formazione di gruppi silanolici nello strato superficiale, all'interfaccia vetro- soluzione:



Tale reazione avviene con velocità costante. L'attacco alla struttura silicatica può portare, inoltre, alla perdita di silice solubile nella forma di $\text{Si}(\text{OH})_4$.

Gli ossigeni non a ponte, prodotti nella Reazione 2, possono reagire con molecole d'acqua formando ioni ossidrili, che reagiranno nuovamente secondo la reazione (2.2):



Cinetica di Alterazione

La quantità di ioni estratti dalla superficie del campione in esame, nel primo stadio, varia con la radice quadrata del tempo per tempi brevi e a basse temperature, mentre tende ad una dipendenza lineare quando si considerano tempi più lunghi e/o temperature elevate [3].

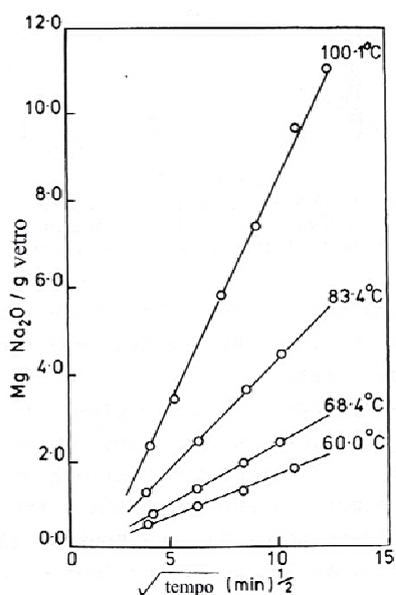


Fig.2.1 Cinetiche di estrazione di ioni alcalini da un vetro di composizione 20mol% Na₂O, 80%mol SiO₂ (Reazione 1)

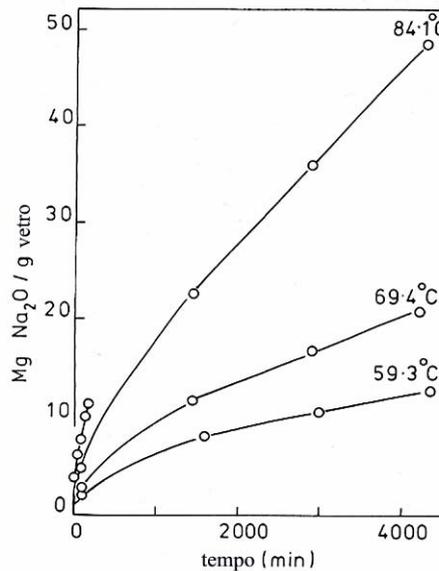


Fig.2.2 Cinetiche di estrazione di ioni alcalini da un vetro di composizione 20mol% Na₂O, 80%mol SiO₂ (in cui si evidenzia il passaggio ad una dipendenza lineare dal tempo)

Il cambiamento di regime può essere spiegato considerando la contemporanea presenza dei due processi sopra descritti. La diffusione di ioni sodio e idrogeno, in direzione opposta, attraverso lo strato superficiale del vetro, e la dissoluzione dello strato superficiale alterato tramite reazioni all'interfaccia.

In particolare, quest'ultimo, riducendo lo strato alterato, causa un aumento nei gradienti di concentrazione tra l'interfaccia e il cuore del campione, influenzando quindi il primo processo.

Quando la cinetica è controllata dai fenomeni di diffusione, Stadio I, si ha una dipendenza con la radice quadrata del tempo e si osserva un aumento dello strato alterato superficiale.

A tempi più lunghi lo strato superficiale raggiunge uno spessore costante a causa del bilanciamento tra il processo di diffusione che, come già detto, tende ad aumentare lo spessore dello strato alterato, e il processo di dissoluzione della silice all'interfaccia, che causa un effetto opposto.

Da questo momento in poi, la velocità di estrazione degli ioni alcalini varia linearmente con il tempo [2].

2.3 Vetri Silicatici

Quando un vetro silicatico è messo a contatto con una soluzione acquosa si possono avere cinque tipi differenti di risposta e quindi di superfici di interfaccia [15].

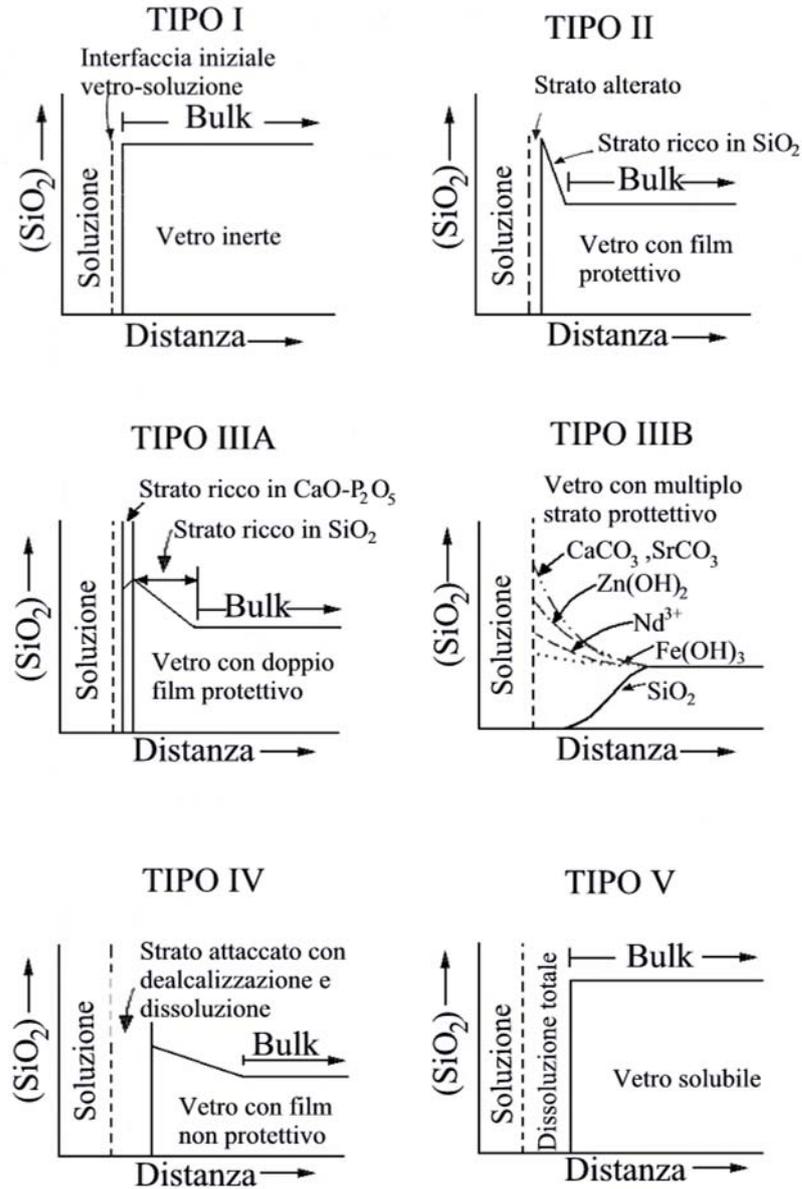


Fig.2.3 Reazioni superficiali di vetri silicatici a contatto con una soluzione acquosa

Si possono formare superfici di Tipo I, caratterizzate da un sottile film idratato dello spessore $<50\text{\AA}$. Solo attraverso l'utilizzo di tecniche particolari è possibile apprezzare lo spessore dello strato alterato, tuttavia, non si osservano variazioni

significative della composizione chimica superficiale, che risulta molto simile alla composizione nel cuore del materiale. I vetri silicatici esposti a soluzioni a pH neutro formano superfici di Tipo I.

Le superfici di Tipo II sono costituite da un film protettivo ricco in silice dovuto ad una rimozione selettiva di ioni alcalino e alcalino-terrosi dal campione. Un vetro caratterizzato da questo tipo di superficie presenta una buona durabilità, in particolar modo a contatto con soluzioni a $\text{pH} < 9$.

Un doppio strato protettivo caratterizza invece le superfici di Tipo III. Aggiungendo, ad esempio, Al_2O_3 o P_2O_5 al sistema vetroso, oltre lo strato ricco di silice si può ottenere la formazione di un ulteriore strato protettivo allumino-silicatico o calcio-fosfatico. Questi tipi di vetri mostrano un'elevata durabilità sia in soluzioni aventi pH acido, che basico. Gli strati protettivi possono essere prodotti tramite l'allontanamento di ioni alcalini, da modifiche superficiali del sistema vetroso oppure dalla precipitazione di ioni dalla soluzione. In particolare le superfici di Tipo III vengono a loro volta distinte in Tipo IIIA, caratterizzate dalla formazione di un singolo strato protettivo multivalente, e in Tipo IIIB caratterizzate dalla formazione di strati multipli.

Anche le superfici di Tipo IV presentano uno strato ricco di silice, ma la concentrazione di quest'ultima è insufficiente a proteggere il vetro dall'ulteriore attacco al reticolo silicatico. I vetri silicatici binari o ternari ricchi in ioni alcalini e/o alcalino terrosi tendono a formare tali tipi di superfici e risultano caratterizzati da una ridotta durabilità.

Infine, superfici di Tipo V si formano nei sistemi vetrosi che subiscono un forte attacco da parte della soluzione lisciviante. In questo caso si ha una perdita equivalente di silice e di ioni alcalini, di conseguenza, la composizione superficiale del vetro risulta identica a quella nel cuore del materiale. Tali superfici si ottengono per valori di $\text{pH} > 9-10$.

Sia le superfici di Tipo I che Tipo V sono caratterizzate da minime variazioni di composizione tra la superficie del materiale e il cuore del vetro, tuttavia, un vetro che esibisce un comportamento di tipo V perde una grande quantità di ioni nella soluzione, pertanto, l'analisi della soluzione stessa permette di distinguere i due tipi [15].

2.4 Fattori che influenzano la Durabilita'

Quando si effettuano misure di durabilita' su campioni vetrosi bisogna tener conto dei seguenti fattori [2,3]:

- 1) Rapporto tra area superficiale del campione e volume di soluzione.
- 2) Natura della soluzione liscivante (pH) e frequenza di ricambio della stessa.
- 3) Temperatura.
- 4) Composizione chimica del vetro.

2.4.1 Rapporto: Area Superficiale Campione / Volume Soluzione

L'area superficiale del campione esposta alla soluzione liscivante è un fattore molto importante per la determinazione della durabilita' di un vetro. La quantita' dei vari costituenti rilasciati durante l'attacco è, infatti, proporzionale all'area superficiale esposta.

In particolare, quando si aumenta la superficie esposta, utilizzando vetri ridotti in polveri di dimensione controllata, il cambiamento dallo stadio controllato dalla diffusione a quello controllato dalle reazioni di interfaccia dipende dal tempo richiesto per raggiungere valori di pH tali da consentire l'attacco alla struttura silicatica. La riduzione del campione in polveri sottili può determinare un incremento locale del pH in prossimita' di un numero elevato di grani con la conseguente sovrapposizione dei due regimi.

L'aumento del rapporto tra l'area superficiale del campione e il volume di soluzione liscivante (S/V) consente di accelerare la velocita' di corrosione dei vetri.

Le prime due reazioni, descritte nel processo di alterazione, avvengono più rapidamente in quanto il valore critico di pH che favorisce la seconda reazione, viene raggiunto in tempi molto minori quando il rapporto S/V è maggiore.

Tale rapporto influenza in particolar modo la quantita' di sostanze estratte dal campione in esame. Per quanto riguarda la silice, la quantita' estratta per grammo di vetro aumenta a causa proprio del contemporaneo aumento del pH.

Per quanto riguarda invece la quantita' di sostanze alcaline rimosse dal campione, al variare del rapporto S/V non si osservano modifiche apprezzabili.

Questa apparente indipendenza può essere spiegata considerando la contemporanea presenza di due effetti opposti: da un lato l'aumento di pH può ridurre lo scambio di ioni alcalini con protoni provenienti dalla soluzione, dall'altro lo stesso aumento di pH favorisce la dissoluzione della silice rendendo più sottile lo strato superficiale alterato con l'effetto di incrementare la velocità rimozione degli ioni alcalini dal cuore del vetro [2,3].

2.4.2 Soluzione Liscivante: Natura e Frequenza di Ricambio

La durabilità chimica dei vetri silicatici dipende fortemente dal pH della soluzione liscivante. Quando un vetro alcalino-silicatico viene immerso in acqua, l'acqua istantaneamente diventa una soluzione di ossidi alcalini e silice. Il pH della soluzione così ottenuta dipende dalla concentrazione delle sostanze alcaline e dal rapporto relativo tra ossidi alcalini e silice; dato che entrambi variano nel tempo è lecito aspettarsi nel tempo anche una variazione del pH della soluzione liscivante. Da studi effettuati sulla durabilità dei sistemi vetrosi in funzione del pH risulta che i vetri silicatici sono particolarmente soggetti ad alterazione per valori di pH intorno a 9 ~10.

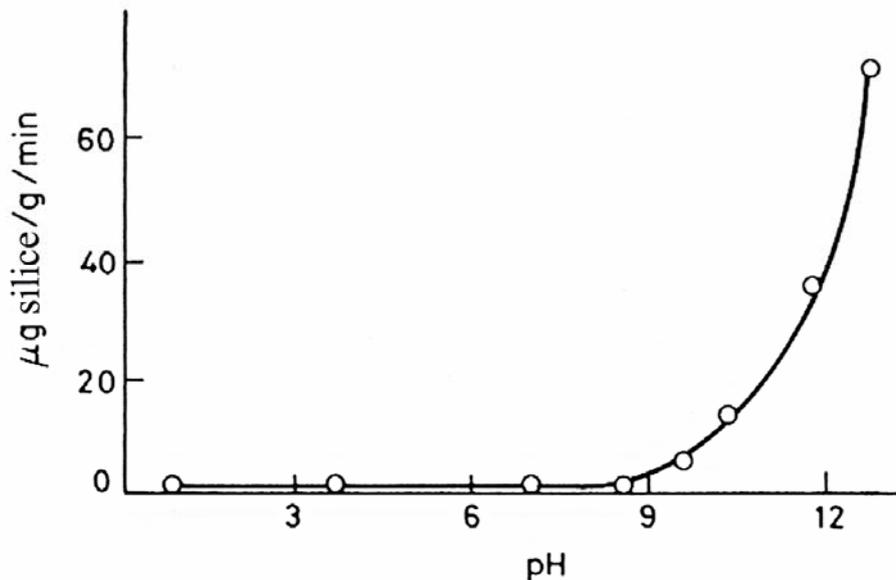


Fig.2.4 Effetto del pH sulla velocità di estrazione di silice da un vetro silicatico a 80°C.

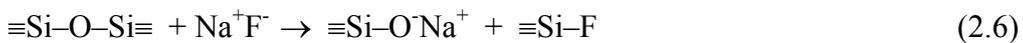
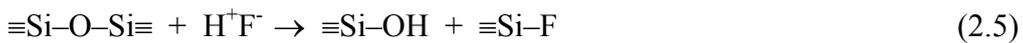
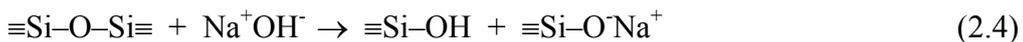
Le reazioni dei vetri in soluzione possono essere influenzate anche dalla frequenza con cui la soluzione lisciviante a contatto col campione viene cambiata.

Ad esempio, diminuendo la frequenza di ricambio si assiste ad un aumento del pH della stessa con conseguente aumento nell'ammontare di silice estratta dal campione [2].

Anche la natura chimica della soluzione può influenzare fortemente la durabilità dei sistemi vetrosi.

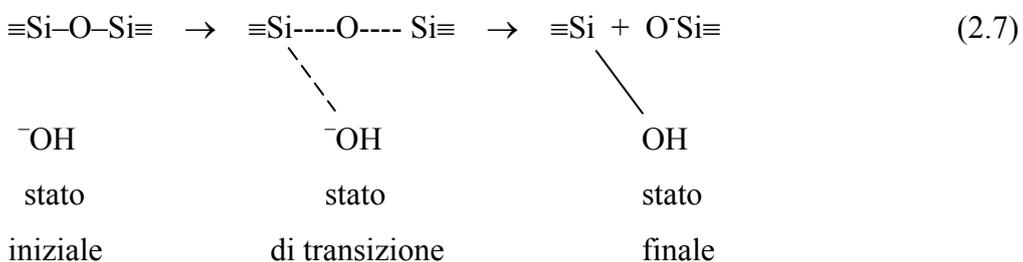
È noto che la silice subisce forti attacchi chimici in presenza di fluoro, acido fluoridrico e soluzioni alcaline. In particolare, la resistenza della silice a tali attacchi dipende fortemente dallo stato in cui essa si trova. Il quarzo, ad esempio, risulta meno suscettibile agli attacchi in soluzione rispetto alla silice amorfa.

Le reazioni di depolimerizzazione della silice possono essere rappresentate come di seguito:

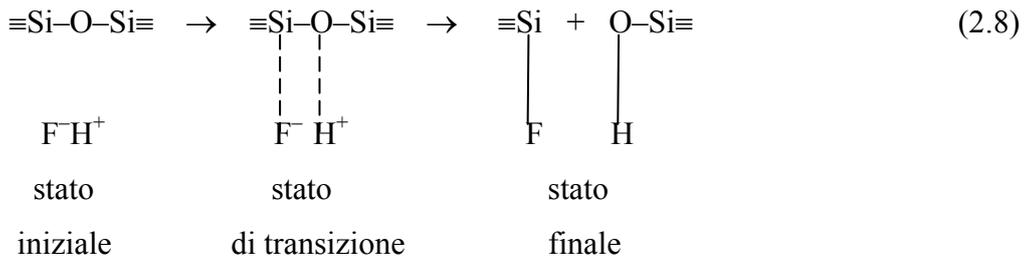


Queste equazioni mostrano come uno degli stadi fondamentali sia la rottura dei legami silossanici Si-O-Si. Il legame silossanico è polare e può essere rappresentato come $\text{Si}^{\delta+}\text{-----O}^{\delta-}$.

L'aumento della carica positiva sugli atomi di silicio li rende più suscettibili ad attacchi da parte di sostanze nucleofile come OH^- e F^- . L'attacco nucleofilo all'atomo di Si avviene secondo la reazione:



Per la reazione (2.5), si pensa ad un contemporaneo attacco nucleofilo al silicio ed elettrofilo all'ossigeno, schematizzabile nel seguente modo:



Va specificato che gli atomi di ossigeno a ponte raramente vengono attaccati da ioni H^+ in quanto questi ultimi non riescono a rompere il legame Si–O–Si. Se però avviene simultaneamente anche l’attacco nucleofilo sull’atomo di silicio, l’atomo di ossigeno è più suscettibile ad attacco elettrofilo. Questo tipo di reazione avviene quindi quando il reagente è una specie contenente sia un agente fortemente nucleofilo che uno fortemente elettrofilo [2].

Anche la presenza di alcuni sali in soluzione può favorire lo scambio ionico riducendo la dissoluzione del vetro. Ad esempio CaCl_2 , ZnCl_2 , AlCl_3 aumentano la durabilità dei vetri. La presenza di ioni Ca^{2+} in soluzione aumenta la resistenza alla corrosione nei sistemi vetrosi alcalino silicatici [3].

2.4.3 Temperatura

La quantità di ioni alcalini estratti dal vetro, in un dato periodo di tempo, aumenta con l’aumentare della temperatura. Per la maggior parte dei vetri silicatici tale dipendenza è espressa dalla legge di Arrhenius:

$$A = B \cdot e^{-E/RT}$$

Dove A è la velocità della reazione specifica, B è una costante, R è la costante dei gas, T la temperatura assoluta e E l’energia di attivazione, ossia la minima energia che il sistema deve possedere affinché la reazione avvenga [3].

2.4.4 Composizione Chimica del Vetro

È chiaro che la velocità di rimozione degli ioni alcalini dipende fortemente dalla composizione chimica del vetro stesso. Generalmente tale velocità diminuisce con l’abbassamento del contenuto di sostanze alcaline nel vetro.

Studi condotti su differenti campioni di vetro costituiti da ossido di sodio e di silicio ottenuti variando il rapporto $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, hanno mostrato come nel caso di

un basso contenuto di silice si ha la formazione di superfici di tipo IV con una conseguente durabilità ridotta.

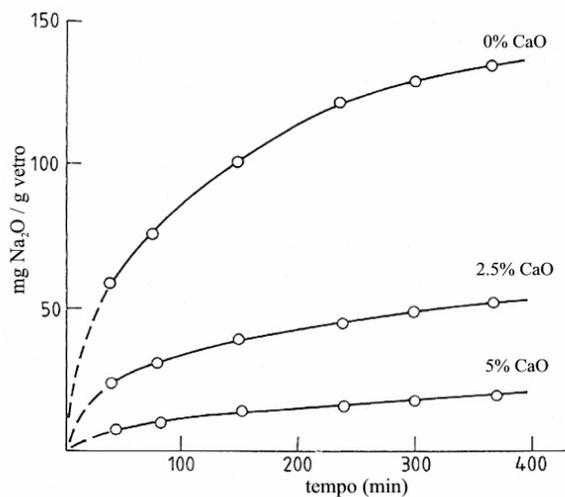
Al contrario, quando si ha un elevato contenuto di silice, la reazione predominante è la lisciviazione di ioni sodio dal vetro, in tal caso si ha la formazione di superfici di Tipo II e il sistema risulta caratterizzato da una buona durabilità.

Nei vetri silicatici, contenenti sia Na_2O che K_2O , a parità di contenuto di silice, si ha una velocità di corrosione minore quando parte dell'ossido di sodio è sostituito con l'ossido di potassio e viceversa. Questo fenomeno è noto come Effetto Alcali Misto, MAE. In presenza di diverse sostanze alcaline la mobilità degli ioni risulta ridotta, tale effetto, pertanto, influenza solo il primo stadio di idrolisi superficiale, in particolare per valori di pH inferiori a 9. Quando il pH raggiunge valori superiori a 9 e diventa dominante il secondo stadio, ossia le reazione all'interfaccia vetro-soluzione, tale effetto si riduce.

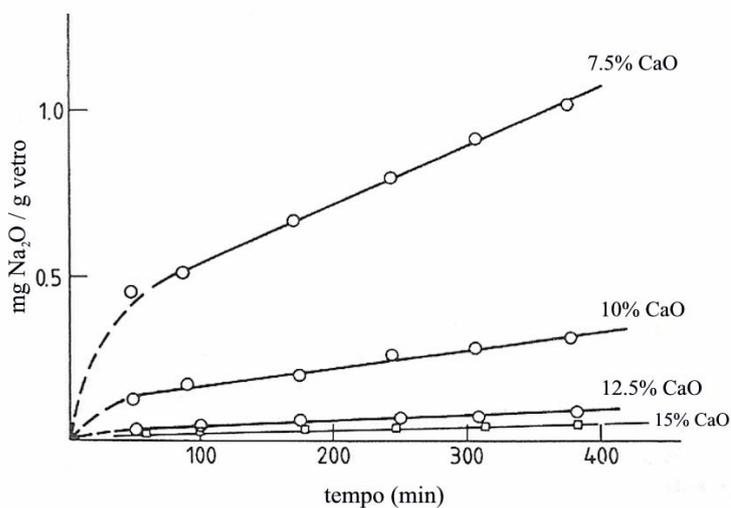
Poiché le variazioni di pH della soluzione a contatto col vetro dipendono dal tempo di attacco, dalla temperatura, dalla frequenza di ricambio della soluzione stessa, dal rapporto S/V, dalla composizione chimica del vetro e della soluzione, anche l'Effetto Alcali Misto dipende da tutte queste variabili [2,3].

Ossido di Calcio in Vetri Silicatici

È noto che l'aggiunta di CaO in un vetro alcalino silicatico ne aumenta la durabilità. L'estrazione di ioni sodio dal vetro, infatti, decresce rapidamente in campioni in cui parte dell'ossido di sodio viene sostituito con ossido di calcio. Di solito tale sostituzione raggiunge un valore massimo del 10% molare, al di sopra di tale valore le variazioni nella velocità di estrazione si attenuano.



(a)



(b)

Fig.2.5 Effetto della presenza di ossido di calcio sull'estrazione di Na₂O da un vetro costituito da Na₂O-CaO-SiO₂ per T=75°C e pH=1

La diminuzione della quantità di ioni sodio estratta dal campione, all'aumentare del contenuto di ossido di calcio, è stata attribuita da diversi studiosi alla diminuzione della velocità di idrolisi causata dalla presenza di ioni calcio legati più fortemente alla struttura silicatica.

La presenza del calcio sembra stabilizzare lo strato superficiale alterato creando una barriera all'ulteriore diffusione di ioni sodio.

2.5 Stabilità dei Sistemi Vetrosi in Soluzione

Un sistema risulta stabile quando non subisce alcuna variazione nel tempo. Si possono considerare due tipi di stabilità: cinetica e termodinamica.

Un sistema termodinamicamente stabile è un sistema che si trova in condizioni di minima energia libera, in tal caso il sistema è stabile in senso stretto, ossia nessuna variazione può avvenire in modo spontaneo.

Nel caso di stabilità apparente o cinetica, al contrario, il sistema non è in una condizione di equilibrio vera e propria, in quanto possibili variazioni avvengono ancora in modo spontaneo, modificando il sistema, ma sono caratterizzate da una cinetica estremamente lenta.

L'esempio migliore di stabilità cinetica è rappresentato dalla stessa esistenza dello stato vetroso.

Esso, infatti, può essere considerato in uno stato di apparente stabilità in cui le variazioni spontanee, causate dai processi di diffusione dei vari componenti durante la decomposizione del vetro stesso, sono caratterizzate da barriere di attivazione elevate e cinetiche molto lente.

In realtà, la durabilità di un vetro può essere espressa come una funzione sia della stabilità cinetica che di quella termodinamica degli ossidi che lo compongono:

$$\text{Durabilità} = f(\text{stabilità cinetica}, \text{stabilità termodinamica}) \quad (2.9)$$

La relativa influenza sulla durabilità dei due fattori dipenderà dalla natura degli esperimenti a cui sarà sottoposto il campione vetroso. Se l'esperimento è condotto a basse temperature, ad esempio, il sistema possiede un'energia termica troppo bassa per superare la barriera di attivazione, in tal caso è prevalente il fattore cinetico.

Se l'area superficiale di un campione vetroso a contatto con una soluzione corrosiva è elevata e/o l'esperimento è condotto ad elevate temperature, è possibile considerare prevalente il fattore termodinamico.

È evidente che sistemi vetrosi caratterizzati sia da un'elevata stabilità termodinamica che cinetica presentano una maggiore durabilità.

Va considerato, inoltre, che in alcuni casi particolari l'equilibrio termodinamico può anche essere causato da un'uguaglianza tra il potenziale chimico delle specie

presenti sulla superficie del vetro e quello delle specie presenti in soluzione. In tal caso, non avverrà alcun trasferimento di massa e il sistema vetroso sarà stabile in senso stretto [2].

2.6 La Bioattività

Larry L. Hench fu il primo agli inizi degli anni '70, ad osservare, attraverso esperimenti in vitro, la bioattività di vetri e vetroceramici contenenti SiO_2 , NaO , CaO e P_2O_5 per un certo intervallo di composizioni. [16,17]

Successivamente è stato dimostrato che i vetri del sistema ternario $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$, nonché alcuni del sistema binario CaO-SiO_2 anche in assenza di P_2O_5 mostrano proprietà bioattive, mentre tale risultato non si ottiene qualora il sistema venga privato o di CaO o di SiO_2 .

Per bioattività si intende la capacità di un materiale di indurre nei tessuti viventi una risposta attivando una serie di processi chimici e biologici all'interfaccia tra la superficie del materiale stesso e il tessuto circostante, portando alla formazione di un vero e proprio legame chimico.

La formazione del legame chimico tra un materiale bioattivo e l'osso avviene in seguito alla modifica superficiale dell'impianto. Quando quest'ultimo entra in contatto con il plasma sanguigno circostante sulla superficie si forma, infatti, uno strato biologicamente attivo di idrossiapatite carbonata (HCA).

Lo strato di HCA che si forma sugli impianti bioattivi è simile sia dal punto di vista chimico che strutturale alla fase minerale presente nell'osso (idrossiapatite naturale). Esso, pertanto, consente la proliferazione degli osteoblasti, preferenzialmente a quella dei fibroblasti, permettendo così che l'apatite dell'osso si leghi fortemente allo strato di apatite dell'impianto e cresca senza l'intervento di un tessuto fibroso che, invece, si forma se il materiale impiantato viene individuato dal corpo come estraneo e di conseguenza isolato dall'ambiente circostante.

Tutti gli impianti bioattivi richiedono un periodo di incubazione prima che l'osso proliferi e si leghi. Affinché il materiale sia bioattivo e si formi un legame interfacciale, la durata dell'intero processo di reazione deve combinarsi con il tempo di biomineralizzazione che normalmente occorre in vivo. Se le reazioni di superficie sono troppo rapide, l'impianto è assorbibile; se le reazioni di superficie sono troppo lente, l'impianto non è bioattivo.

Per definire la qualità di un materiale bioattivo è importante sapere sia qual è la sua bioattività, cioè la sua capacità di provocare specifiche reazioni fisiologiche, sia valutare la biocompatibilità, ovvero assicurarsi che esso non determini nei

tessuti con cui viene a contatto infiammazioni, effetti allergici o cancerogeni. Tuttavia, tali materiali non devono mostrare una eccessiva bioattività [18].

Una crescita eccessivamente rapida di tessuto osseo, infatti, comporta uno sviluppo caotico delle parti ossee, con formazioni di callosità, di cavità e di strutture non ben interconnesse tra loro. Alla lunga tale situazione determina l'insorgere di infezioni, nonché un indebolimento all'interfaccia per una mancata capacità rigenerativa.

Quando un materiale viene impiantato si possono avere due tipi di risposta con il tessuto circostante. Un'interazione extracellulare e un'interazione intracellulare.

La prima dipende dalle caratteristiche del materiale impiantato, come la porosità superficiale e la carica negativa, che nei vetri silicatici può essere dovuta alla presenza di gruppi silanoli, in particolare è stato dimostrato che quest'ultima gioca un ruolo importante nell'adsorbimento di proteine e collagene.

L'interazione intracellulare è legata invece alla quantità di silice solubile rilasciata dalla superficie dell'impianto. Si ritiene che essa, infatti, sia coinvolta nella riparazione dei tessuti e nell'osteogenesi, in sua presenza l'osso cresce rapidamente.

I materiali bioattivi sono classificati in due tipi:

Classe A: Materiali Osteoproduttivi. L'osteoproduzione è stata definita da Wilson come "il processo attraverso il quale una superficie bioattiva è colonizzata da cellule staminali osteogeniche che si trovano libere nell'ambiente in cui il materiale viene impiantato.

I materiali appartenenti a tale classe generano una risposta sia intracellulare che extracellulare all'interfaccia, pertanto i vetri bioattivi di Classe A possono formare legami sia con l'osso che con i tessuti molli.

Classe B: Materiali Osteoconduttivi. Un materiale osteoconduttivo forma semplicemente una interfaccia biocompatibile lungo la quale l'osso può migrare. La bioattività osteoconduttiva si ha quando il materiale causa una risposta all'interfaccia solo extracellulare [19].

I sistemi vetrosi che formano superfici di Tipo III A risultano bioattivi. Al contrario, i vetri caratterizzati da superfici di Tipo I e II sono biologicamente inerti e in seguito ad impianto vengono incapsulati in uno strato fibroso non aderente.

Infine, i vetri che formano superfici tipo IV e V risultano riassorbibili, pertanto, quando impiantati, si dissolvono in breve tempo.

Uno dei primi materiali bioattivi utilizzati è stato il Bioglass 45S5, un vetroceramico composto da:

SiO_2 - Na_2O - CaO - P_2O_5 . Caratteristica peculiare del Bioglass è la velocità con cui si forma lo strato di idrossiapatite carbonata, entro poche ore dall'innesto in vivo [15].

Negli ultimi venti anni è stata accertata la bioattività di molte altre composizioni vetrose.

In Tabella 2.1 vengono riportate le composizioni di materiali bioattivi oggi in uso [20].

Tabella 2.1 Composizioni chimica di materiali bioattivi

	Bioglass	S53P4	Ceravital	Cerabon A-W	Ilmaplant	Bioverit
Composizione (%peso)						
Na_2O	24.5	23	5-10	0	4.6	3-8
K_2O	0		0.5-3.0	0	0.2	3-8
MgO	0		2.5-5.0	4.6	2.8	2-21
CaO	24.5	20	30-35	44.7	31.9	10-34
Al_2O_3	0		0	0	0	8-15
SiO_2	45.0	53	40-50	34	44.3	19-54
P_2O_5	6.0	4	10-50	16.2	11.2	2-10
CaF_2	0			0.5	5.0	3.23
B_2O_3	0	0				

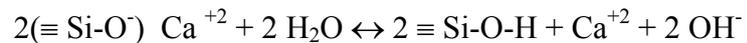
I differenti tempi richiesti per la formazione del legame con il tessuto circostante dipendono fortemente dalla composizione stessa degli impianti bioattivi.

Velocità più elevate si hanno per i vetri bioattivi contenenti il 45-52% in peso di SiO_2 : dai cinque ai dieci giorni. Vetri e vetroceramici contenenti il 55-60% in peso di silice richiedono lunghi tempi per la formazione del legame con l'osso e non formano legami con i tessuti molli. Infine vetri contenenti un elevato contenuto di silice (> 60% in peso) non risultano bioattivi, pertanto, non si ha la formazione di alcun legame né con l'osso né con i tessuti molli, ma si forma un tessuto fibroso non aderente all'interfaccia.

Le reazioni che avvengono sulla superficie di un materiale vetroso bioattivo e che portano alla formazione di un legame chimico con il tessuto osseo sono le seguenti [20]:

STADIO I

Reazione di idrolisi superficiale, con scambio di ioni alcalini e/o alcalino-terrosi con ioni idrogeno forniti dall'acqua e formazione di gruppi silanolic. Tale reazione avviene per valori di pH pari a 7.4. Per un vetro contenente calcio si ha:



questo stadio è controllato dalla diffusione di ioni e la quantità di ioni estratti varia con la radice quadrata del tempo. Gli ioni OH^- prodotti in questo stadio portano ad un aumento di pH fino a valori prossimi a 10 che determinano un attacco alla struttura silicatica nello Stadio II.

STADIO II

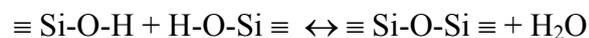
Rottura dei legami silossanici Si-O-Si e formazione di gruppi silanolic Si-OH nello strato superficiale, all'interfaccia materiale – soluzione:



Questo stadio avviene per valori di pH maggiori di 9 ed è controllato da una reazione interfacciale che presenta una dipendenza della velocità lineare con il tempo. Si verifica quindi una perdita di silice solubile nella forma di $\text{Si}(\text{OH})_4$.

STADIO III

Formazione di uno strato ricco in gel di silice per reazione di policondensazione tra i silanoli prossimi alla superficie. La velocità di questa reazione è quasi costante:



Il reticolo che si forma ha una struttura diversa da quella presente nel cuore del materiale, infatti esso risulta idratato ed ha tutte le caratteristiche di un gel.

STADIO IV

Migrazione di gruppi Ca^{2+} e PO_4^{3-} dalla soluzione verso la superficie attraverso lo strato ricco di silice con formazione di un film amorfo ricco di $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$.

STADIO V

Cristallizzazione del film amorfo per incorporazione di anioni dalla soluzione (OH^- , CO_3^{2-} , F^-) con formazione di uno strato misto di idrossiapatite carbonata e fluorapatite.

STADIO VI

Adsorbimento di molecole biologiche nello strato di HCA.

STADIO VII

Azione dei macrofagi.

STADIO VIII

Adesione delle cellule staminali.

STADIO IX

Differenziazione delle cellule staminali.

STADIO X

Generazione della matrice.

STADIO XI

Cristallizzazione della matrice.

I tempi di nucleazione e di accrescimento variano a seconda del materiale bioattivo.

Si ritiene che i gruppi silanici catalizzino la formazione di nuclei di HCA come riportato in Fig.2.6.

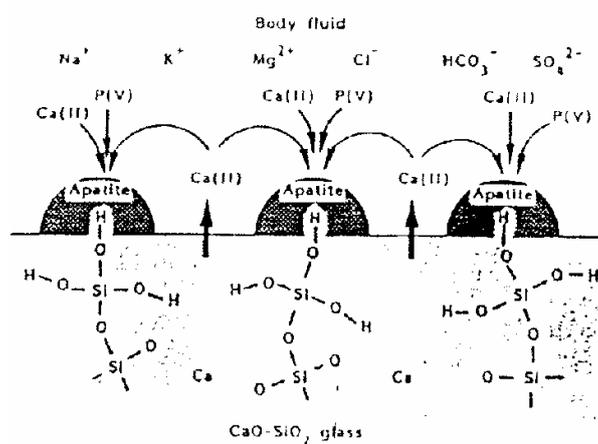


Fig.2.6 Rappresentazione schematica della nucleazione di apatite sulla superficie del vetro CaO-SiO_2

In Fig.2.7 vengono riportate le cinetiche di formazione del legame all'interfaccia per alcuni materiali.

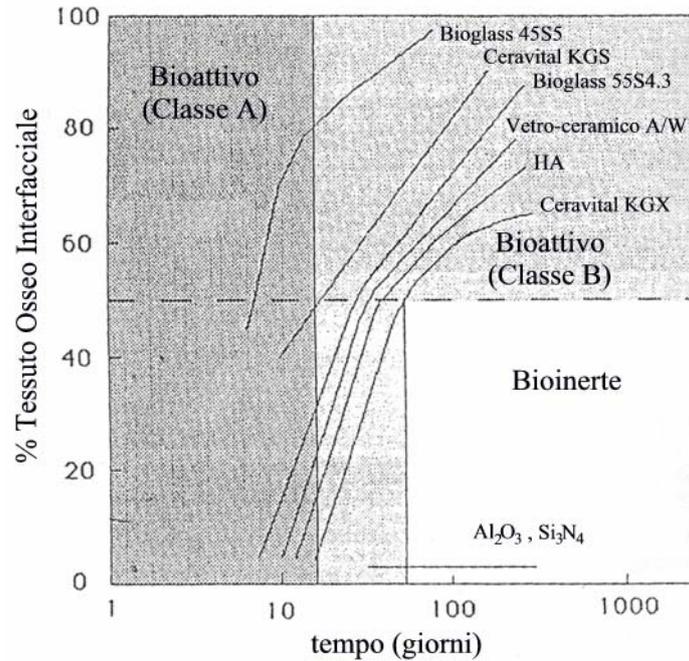


Fig.2.7 Dipendenza dal tempo della formazione del legame all'interfaccia di vari materiali impiantati

In particolare, la bioattività di un materiale può essere rappresentata dall'indice di bioattività I_B definito come l'inverso del tempo che occorre affinché più del 50% dell'interfaccia impianto- tessuto risulti legata [20]:

$$I_B = 100/t_{0.5\text{bb}}$$

Nella Tabella 2.2 vengono riportati i valori dell'Indice di Bioattività, misurato in vivo, per alcuni materiali bioattivi.

Tabella 2.2 – Indice di Bioattività per alcuni Materiali

Bioceramici	I_B
45S5 Bioglass	12.5
Ceravital	5.6
55S4.3 Bioglass	3.17
Vetroceramico A/W	3.2
HA	3.1

Nei vetri caratterizzati da un' elevata bioattività, $I_B=12$, le prime cinque reazioni del meccanismo sopra descritto avvengono rapidamente, pertanto, tali materiali risultano sia osteoconduttivi che osteoproduttivi. Ad esempio, nel caso del Bioglass 45S5, occorrono solo tre ore affinché si formi lo strato cristallino di HCA sulla superficie del materiale.

Al contrario, per composizioni vetrose con livelli di bioattività intermedi, $3 < I_B < 6$, e che formano un legame solo con il tessuto osseo occorrono due o tre giorni.

Infine, i materiali che sono considerati non bioattivi reagiscono formando la strato di idrossiapatite in tempi che vanno dalle tre alle quattro settimane.

Il diagramma di Fig.2.8 riporta la dipendenza della bioattività dalla composizione chimica per un sistema vetroso costituito da Na_2O , CaO , e SiO_2 con un contenuto di P_2O_5 costante pari al 6% in peso. Al centro del diagramma si trovano le composizioni vetrose di Classe A e Classe B, rispettivamente vetri osteoproduttivi e osteoconduttivi, nella regione C si trovano le composizioni vetrose che formano superfici bioinerti, nella regione D i materiali riassorbibili.

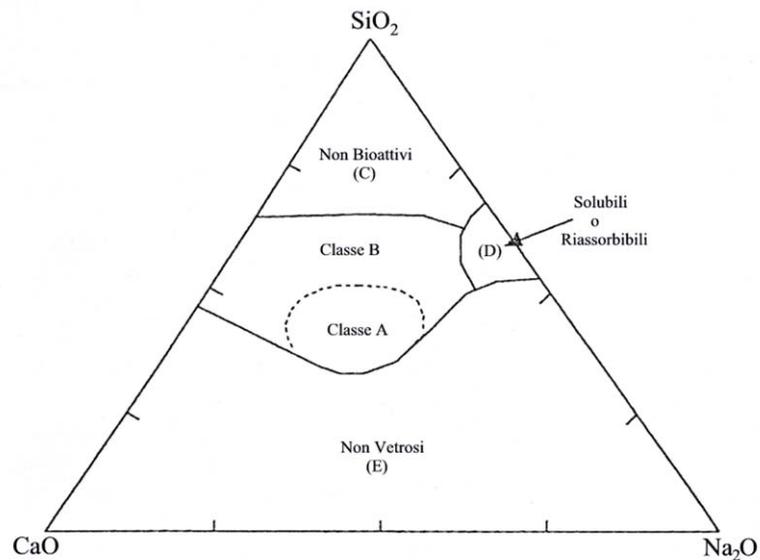


Fig.2.8 Diagramma ternario $CaO-SiO_2-Na_2O$ che mostra l'intervallo di composizione in cui i vetri risultano bioattivi

Anche sistemi vetrosi costituiti da $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ risultano bioattivi [16]. L'intervallo di composizione entro il quale il vetro dà una risposta bioattiva è riportato nel seguente diagramma.

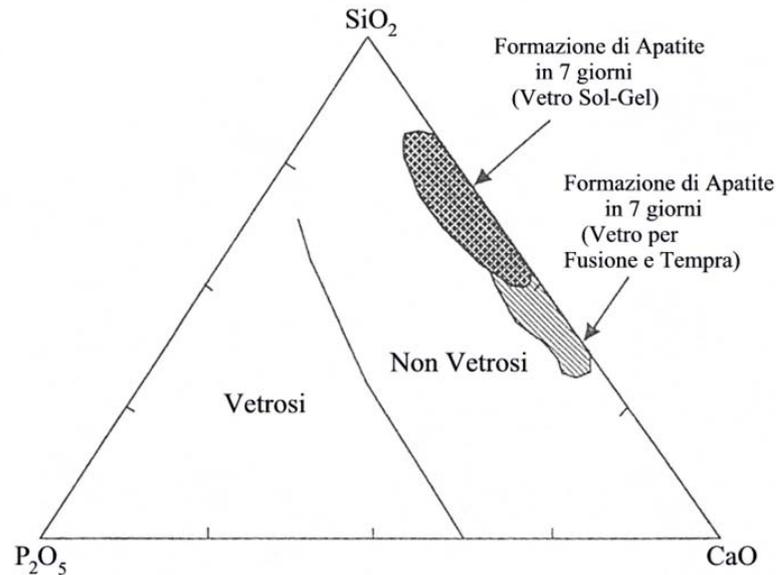


Fig.2.9 Diagramma ternario di un vetro $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ che mostra le composizioni per le quali si ha formazione di apatite.

L'ampiezza di questo intervallo può essere modificata variando la tecnica di produzione del vetro, infatti, esso risulta più ampio se il vetro invece che essere preparato tramite tecnica tradizionale di fusione e tempra, viene ottenuto attraverso la tecnica Sol-Gel.

Per vetri preparati per fusione e tempra il limite superiore di contenuto di silice è del 66%, mentre per i vetri ottenuti tramite tecnica Sol-Gel si arriva fino ad un contenuto massimo del 88%.

Anche la cinetica di formazione dello strato di idrossiapatite carbonata risulta sensibile alla tecnica di produzione del vetro. Infatti, vetri ottenuti per fusione, aventi un contenuto di silice pari al 55%, richiedono tempi maggiori per la formazione di uno strato cristallino di HCA rispetto ai corrispondenti vetri ottenuti tramite Sol-Gel. Tali differenze possono essere giustificate considerando la maggiore concentrazione dei silanoli presenti sulla superficie dei vetri ottenuti

da gel e la presenza di pori di dimensione nanometriche nelle polveri del campione stesso [20].

2.7 Metodi di Valutazione della Bioattività in Vitro

La bioattività può essere valutata in vitro, verificando la formazione dello strato di idrossiapatite carbonata, quando il materiale è posto in contatto con una soluzione acellulare di composizione prossima al plasma sanguigno (SBF, Simulated Body Fluid), come mostrato in Tabella 2.3. Le prove possono essere condotte per semplice immersione dei campioni nella soluzione (Metodo Differenziale), oppure per immersione degli stessi in condizioni di flusso stazionario, realizzato utilizzando una pompa peristaltica (Metodo Dinamico in flusso stazionario).

Tabella 2.3 - Composizione ionica del SBF e del plasma umano (mM/L)

	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻
SBF	142.0	5.0	1.5	2.5	147.8	4.2	1.0	0.5
Plasma	142.0	5.0	1.5	2.5	103.0	27.0	1.0	0.5

2.7.1 Metodo Differenziale

Il Metodo Differenziale, come mostrato in Fig.2,10, consiste nell'immersione del vetro in SBF, senza ricambio di soluzione durante l'esperimento.

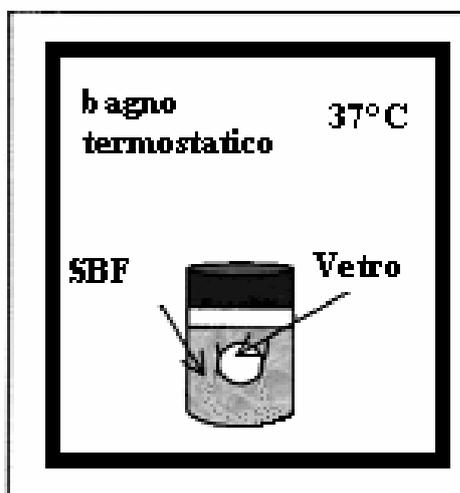


Fig.2.10 Schema del Metodo Differenziale

Tale condizione non è rappresentativa dell'ambiente fisiologico in cui tessuto e impianto sono continuamente irrorati da un flusso sanguigno.

In assenza di ricambio di SBF, inoltre, la reazione superficiale del vetro può

determinare una variazione delle concentrazioni delle specie disciolte, che possono discostarsi sensibilmente dai valori caratteristici del plasma sanguigno. Tale ipotesi è confermata da dati di letteratura [21,22,23], riportati in Fig.2.11.

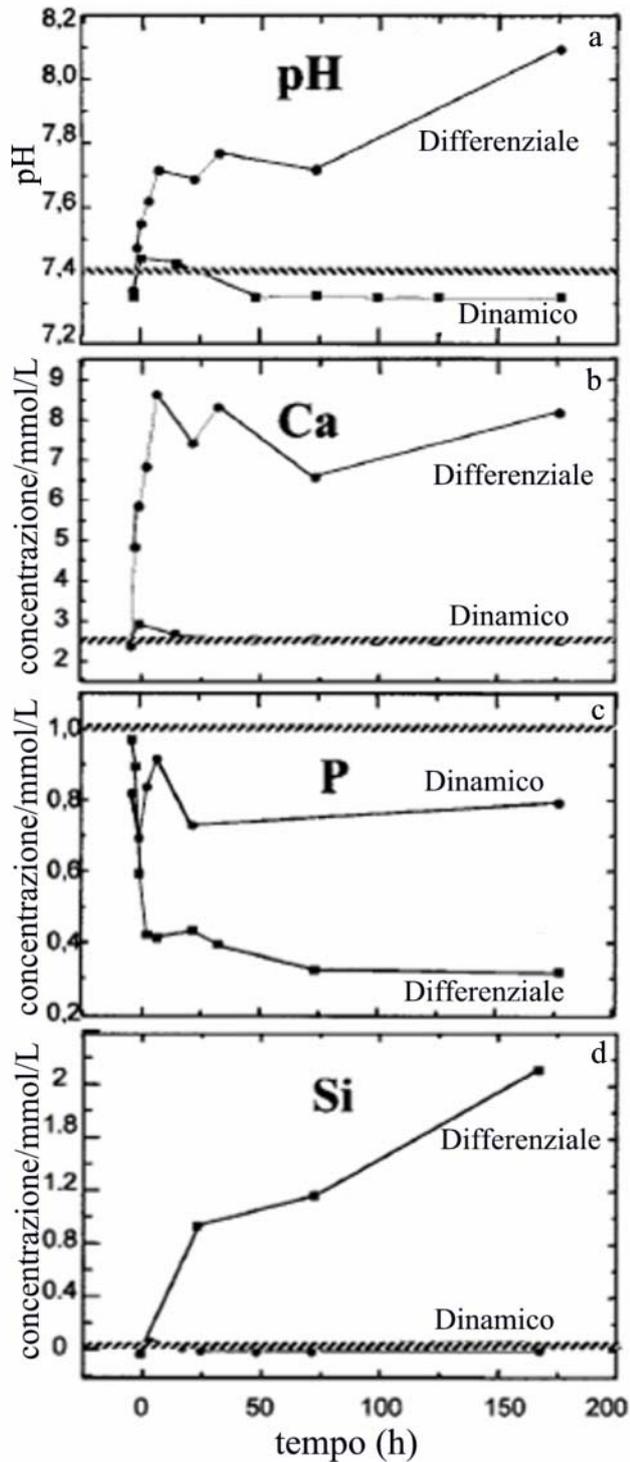


Fig.2.11 Variazione del pH e delle concentrazioni ioniche di Ca, P e Si in funzione del tempo d'immersione in SBF di un vetro costituito da $\text{SiO}_2\text{-CaO- P}_2\text{O}_5$

In particolare, dopo 7 giorni di prova, si osserva un significativo aumento del pH da 7.30 (Fig.2.11a), valore prossimo a quello del plasma sanguigno (pH=7.42) a 8.10. Tale incremento, attribuibile al primo stadio del meccanismo di formazione dell'idrossiapatite, determina un ambiente più aggressivo per la struttura silicatica, promuovendo il secondo stadio e quindi la rottura dei ponti silossanici ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$) anche in vetri poco reattivi. Tale processo può forzare la formazione dello strato superficiale di idrossiapatite anche in materiali che *in vivo* non presentano una buona bioattività.

Anche la concentrazione di ioni calcio, Ca^{+2} , subisce un repentino aumento (Fig.2.11b); infatti dopo appena 10 h di immersione in SBF il suo valore passa da 2.5 mmol/L a 8.5 mmol/L. Per tempi maggiori di immersione tale valore oscilla in un intervallo compreso tra 6.5 e 8.5 mmol/L.

L'incremento iniziale può essere attribuito alla reazione di idrolisi superficiale del primo stadio del meccanismo, che prevede un rapido scambio di ioni alcalino e/o alcalino-terrosi con ioni idrogeno forniti dall'acqua. La successiva formazione dello strato di fosfato di calcio sulla superficie del vetro comporta una diminuzione della concentrazione di Ca^{+2} in soluzione.

La Fig.2.11d evidenzia, infine, un incremento quasi lineare nel tempo della concentrazione di silicio in soluzione. Considerato il fatto che tale elemento è assente nel SBF la sua presenza conferma il rilascio di silice in soluzione, come previsto dal secondo stadio del meccanismo di formazione dell'idrossiapatite.

La mancanza di agitazione nella soluzione, inoltre, implica l'inevitabile instaurarsi di gradienti di concentrazione delle specie ioniche all'interno del recipiente, con conseguente influenza sulle velocità di reazione dei vari stadi. In particolare la concentrazione degli ioni Ca^{+2} tende a diminuire all'aumentare della distanza dal vetro, quindi la reazione di idrolisi superficiale del primo stadio viene repressa per l'eccessiva presenza degli ioni Ca^{+2} sulla superficie del vetro.

Il Metodo Differenziale, inoltre, può portare ad una formazione di uno strato non uniforme di idrossiapatite in quanto il diverso orientamento delle superfici del campione rispetto alla soluzione, può determinare superfici preferenziali di reazione.

Un periodico ricambio di soluzione fisiologica [24], effettuato ad intervalli regolari di 6 h, 24 h o 48 h [25] può limitare la variazione delle concentrazioni delle specie ioniche, ma non eliminarla del tutto.

A tal fine, infatti, sarebbero richiesti tempi di ricambio estremamente brevi e quindi la conseguente manipolazione del campione potrebbe alterare lo strato di idrossiapatite formato.

2.7.2 Metodo Dinamico

Per riprodurre più efficacemente l'ambiente biologico, caratterizzato da una circolazione continua dei fluidi biologici, è stato recentemente proposto un nuovo protocollo che prevede il ricambio continuo di soluzione ad un flusso costante, mediante una pompa peristaltica che collega un recipiente di SBF con il reattore (P.F.R.) dove è contenuto il campione vetroso.

Tale metodo prevede l'immersione del reattore in un bagno termostatico, mantenuto alla temperatura costante di 37 °C.

L'andamento delle concentrazioni delle specie ioniche in soluzione, in funzione del tempo di immersione dei campioni in SBF, Fig.2.11 evidenzia che il Metodo Dinamico determina condizioni di reazione differenti rispetto al Metodo Differenziale.

Nel caso del Metodo Differenziale si osservano, infatti, solo trascurabili variazioni della concentrazione di fosforo P, di ioni calcio e del pH.

La concentrazione dello ione calcio, Ca^{+2} , in soluzione, è il risultato di:

1. Rilascio di Ca^{+2} dal vetro (I stadio del meccanismo);
2. Continuo ricambio della soluzione;
3. Formazione del fosfato di calcio sulla superficie del vetro.

Il primo processo fa aumentare la concentrazione di ioni Ca^{+2} in soluzione, mentre gli altri ne determinano una riduzione. Il piccolo incremento della concentrazione di calcio nel sistema dinamico, pertanto, può essere attribuito al non perfetto bilanciamento tra la cinetica di rilascio del medesimo in soluzione e la portata del flusso di SBF.

Influenza della Portata sulla Cinetica di Deposizione dell'Idrossiapatite.

Nel Metodo Dinamico, la portata di SBF influenza le cinetiche dei vari stadi del meccanismo di formazione dello strato di idrossiapatite.

In particolare si può prevedere che:

1. Poiché la cinetica del primo stadio è determinata dallo scambio di materia tra vetro e soluzione, un incremento di portata fa aumentare la velocità della reazione di idrolisi, in quanto riduce la concentrazione di ioni calcio sulla superficie del vetro e migliora il coefficiente di scambio.
2. In relazione al secondo stadio, un aumento di portata può avere effetti contrastanti. Da un lato la rimozione dei prodotti in una reazione di equilibrio tende a spostare quest'ultimo a destra, migliorando la resa. Dall'altro l'allontanamento anche degli ioni OH^- , prodotti nel I stadio, porta ad una costanza del pH a valori prossimi alla neutralità e, pertanto, rallenta la cinetica di attacco alla struttura silicatica.
3. Un aumento eccessivo di portata può inibire il terzo stadio. Infatti, una rapida rimozione della soluzione impedisce la riprecipitazione degli ioni silicato che contribuiscono alla ricondensazione dei gruppi silanolic ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) superficiali, con formazione di uno strato di gel di silice.

In conclusione, la portata influenza sensibilmente la cinetica di deposizione dello strato di idrossiapatite carbonata.

2.8 Metodo Biomimetico

Il Metodo Biomimetico viene utilizzato per depositare sulla superficie di un materiale non bioattivo uno strato di idrossiapatite biologicamente attiva.

Tale metodo si articola in due stadi (Fig.2.12) [16]:

1. Stadio di nucleazione dell'apatite;
2. Stadio di crescita e cristallizzazione dell'apatite.

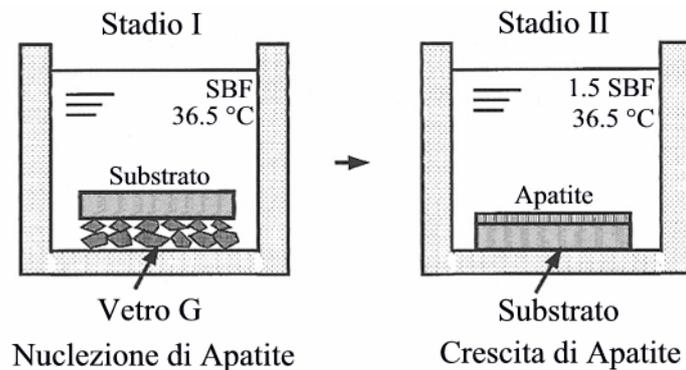


Fig.2.12 Substrato immerso in SBF

La prima fase prevede l'immersione del materiale in SBF in presenza di un vetro di composizione: $MgO \cdot 7CaO \cdot P_2O_5 \cdot 5SiO_2 \cdot 0.056CaF_2$ (vetro Kokubo).

Alcuni ioni silicato rilasciati dal vetro sono assorbiti sulla superficie del materiale e inducono la nucleazione dell'apatite.

Nella seconda fase il solo supporto materiale viene immerso in una soluzione in cui le concentrazioni delle specie ioniche sono 1.5 volte maggiori rispetto a quelle del SBF, da cui l'acronimo 1.5 SBF. Tale soluzione è sovratura rispetto all'apatite, i nuclei di apatite crescono consumando ioni calcio e ioni fosfato provenienti dalla soluzione.

Lo spessore dello strato di apatite cresce linearmente col tempo di durata del periodo d'induzione per la nucleazione dell'idrossiapatite, come mostrato in Fig.2.13.

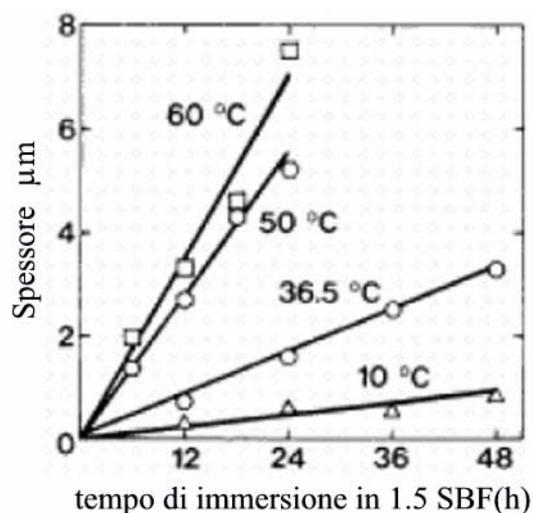


Fig.2.13 Strato di apatite cresciuto in 1.5 SBF a varie temperature

In Tabella 2.4 vengono mostrati i periodi d'induzione relativi ad una serie di substrati in materiali inorganici ed organici. I substrati inorganici sono caratterizzati da periodi d'induzione variabili, in dipendenza dal materiale, da 0 a 4 giorni (il silicio monocristallino forma lo strato di apatite senza il primo trattamento). I substrati organici presentano periodi d'induzione più brevi e, a parte l'idrogel PVA, indipendenti dal materiale.

Tabella 2.4 - Periodi di induzione di vari substrati

Materiali Inorganici	Periodo (d)	Materiali Organici	Periodo (d)
Titanio	4	Polietilentereftalato (PET)	1
Alluminio	2	Polimetilmetacrilato (PMMA)	1
Carbonio	2	Nylon 6	1
Silice	1	Polietilene(PE)	1
		Politetrafluoroetilene (PTFE)	1

La velocità di crescita dello strato di apatite aumenta con la temperatura del secondo trattamento (esempio 1.7 µm/giorno a 36.5 °C, 7 µm/giorno a 70 °C) e con la concentrazione di ioni del secondo trattamento, a temperatura costante, come mostrato nelle Fig.2.13 e 2.14.

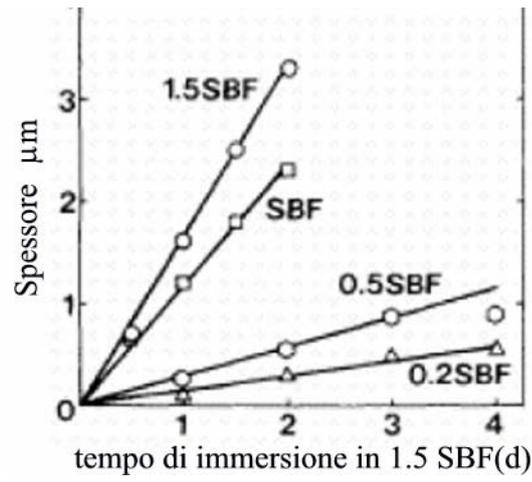


Fig.2.14 Crescita dello strato di apatite in soluzione con differente concentrazione ionica a 36.5 °C

CAPITOLO 3

Tecniche Sperimentali

3.1 Spettroscopia Infrarossa

La Spettroscopia Infrarossa FT-IR costituisce un potente mezzo di indagine nello studio dei materiali in quanto consente di analizzare le sostanze presenti in essi.

L'assorbimento della radiazione infrarossa da parte di una sostanza comporta una variazione degli stati vibrazionali molecolari. Descrivendo le vibrazioni molecolari come vibrazioni normali, tutto il movimento vibrazionale di un insieme molecolare di m atomi è descritto da un numero di gradi di libertà vibrazionali pari a $3m-6$, se esso è non lineare, $3m-5$, se esso è lineare.

La teoria delle vibrazioni molecolari ammette che un legame chimico fra due atomi possa essere descritto come un oscillatore armonico, tale che la forza di richiamo tra due atomi sia di natura elastica e descritta dalla legge di Hooke:

$F = -kx$, dove k è la costante di forza e in questo caso è un indice della forza di legame. Si dimostra che il numero d'onda n dell'oscillatore è correlato alla costante di forza k e alla massa ridotta μ secondo la relazione:

$$n = \lambda^{-1} = (2\pi c)^{-1} (k/\mu)^{1/2} \quad \text{con} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (3.1)$$

Esiste un buon accordo tra le frequenze calcolate con il modello dell'oscillatore armonico e quelle trovate sperimentalmente.

La legge che regola l'assorbimento della radiazione da parte di un solido è quella di Lambert-Beer secondo la quale:

$$I/I^\circ = \exp(-k_\lambda l) \quad (3.2)$$

Dove I è l'intensità della radiazione trasmessa, I° quella della luce incidente, l è lo spessore del mezzo dielettrico, k_λ il coefficiente di estinzione che misura la tendenza della sostanza ad assorbire la radiazione di lunghezza d'onda λ . L'intensità viene generalmente espressa come trasmittanza $T_\lambda = I/I^\circ$. Considerando la trattazione quantomeccanica dell'oscillatore armonico e tenendo

conto del fatto che a temperatura ambiente l'unico livello vibrazionale sufficientemente popolato è quello per cui $v=0$ (v è il numero quantico vibrazionale), l'unica transizione sufficientemente intensa per una vibrazione lungo una stessa direzione, è quella relativa alla transizione $v_{0 \rightarrow 1}$. Ciò è espresso dalla *regola di selezione* che indica come attive solo le transizioni tra livelli vibrazionali adiacenti. La regola di selezione determina l'assorbimento, la cui intensità dipende dal numero relativo di molecole che si trovano nello stato da cui ha origine la transizione rispetto a quello dello stato di arrivo (cioè la popolazione dei livelli), dalla concentrazione effettiva delle molecole che assorbono (cioè la legge di Lambert-Beer) e dalla variazione del momento elettrico che si verifica durante la vibrazione. Dunque, l'intensità dell'assorbimento è un indice della mobilità degli elettroni di legame sotto l'effetto della vibrazione ed è, quindi, indice indiretto della densità elettronica di legame.

Gli assorbimenti di molecole poliatomiche che appaiono in uno spettro infrarosso possono avere origine principalmente da vibrazioni lungo un ben definito legame oppure dalla combinazione fra loro di vibrazioni di legami adiacenti, generando il cosiddetto fenomeno dell'*accoppiamento vibrazionale*. Quest'ultimo avviene soltanto fra due o più legami che siano fra loro sufficientemente vicini nella struttura molecolare e che siano di energia vibrazionale paragonabile.

L'insieme delle vibrazioni può avvenire lungo le direzioni di legami (mantenendo così immutata la geometria molecolare) e in tal caso si parla di *bande di stiramento* o *stretching* oppure le vibrazioni si combinano in maniera tale da generare una deformazione degli angoli di legame (quindi della geometria molecolare) e in tal caso si parla di *bande di deformazione* o *bending*. Le vibrazioni di deformazione richiedono un'energia inferiore rispetto a quelle di stiramento visto che la densità elettronica è concentrata lungo l'asse di legame.

Detto ciò, si deduce che al crescere del numero di atomi di una molecola aumenta il numero delle vibrazioni normali, ma composti diversi che hanno un particolare gruppo o un legame in comune mostrano sempre bande di assorbimento, attribuibili a quel gruppo, simili sia in intensità che in frequenza. Si conclude che un gruppo funzionale corrispondente ad un certo legame chimico assorbe sempre in una regione ben definita dello spettro infrarosso indipendentemente dalla natura del resto della molecola (*approssimazione di gruppo*) [26].

Ogni volta che c'è un assorbimento di raggi infrarossi da parte di un gruppo o di un legame si ha una corrispondente diminuzione della trasmittanza. I picchi di trasmittanza sono più marcati per le bande di stretching che per quelle di bending a causa dei valori diversi di energia richiesti dal tipo di vibrazione. Del resto, ciò si può desumere anche dalla legge di Lambert-Beer: infatti, quanto maggiore è il coefficiente di estinzione, tanto minore risulta il valore della trasmittanza.

Si sottolinea che lo spettro infrarosso di un materiale amorfo è caratterizzato dalla distribuzione di valori, relativi ad angoli di legame, molto vicini tra loro; non si osservano più bande strette e ben definite relative ad uno specifico assorbimento, ma bande allargate (*broad*) dovute alla fusione di bande adiacenti.

3.2 Analisi Termica Differenziale

L'Analisi Termica Differenziale consiste nella registrazione, in funzione del tempo o della temperatura T , della differenza di temperatura ΔT tra la sostanza in esame ed una di riferimento, mentre i campioni sono sottoposti ad un identico regime di temperatura in un ambiente riscaldato o raffreddato a velocità controllata [27-29].

L'Analisi Termica Differenziale richiede:

- a) la sistemazione di piccole quantità della sostanza in esame e di una di riferimento (di solito una sostanza inerte nell'intervallo di temperatura esaminato) in due portacampioni accoppiati, di materiale tale da assicurare il miglior scambio termico senza interagire con i campioni;
- b) il riscaldamento delle due sostanze in un forno che garantisca identiche condizioni termiche intorno ai due campioni;
- c) la determinazione delle velocità di riscaldamento e della differenza di temperatura ΔT fra la sostanza in esame e quella di riferimento con termocoppie a contatto con le due sostanze.

Pur differendo molto tra loro i termoanalizzatori sono costituiti dai componenti essenziali schematizzati in Fig.3.1.

Il sistema portacampione-termocoppie è la parte più delicata dell'apparecchiatura ed i suoi requisiti dipendono dal campo di temperatura in cui operano le apparecchiature. I materiali più comunemente impiegati per i portacampioni sono, a seconda del campo di temperature e della natura dei campioni, platino, nichel, alluminio.

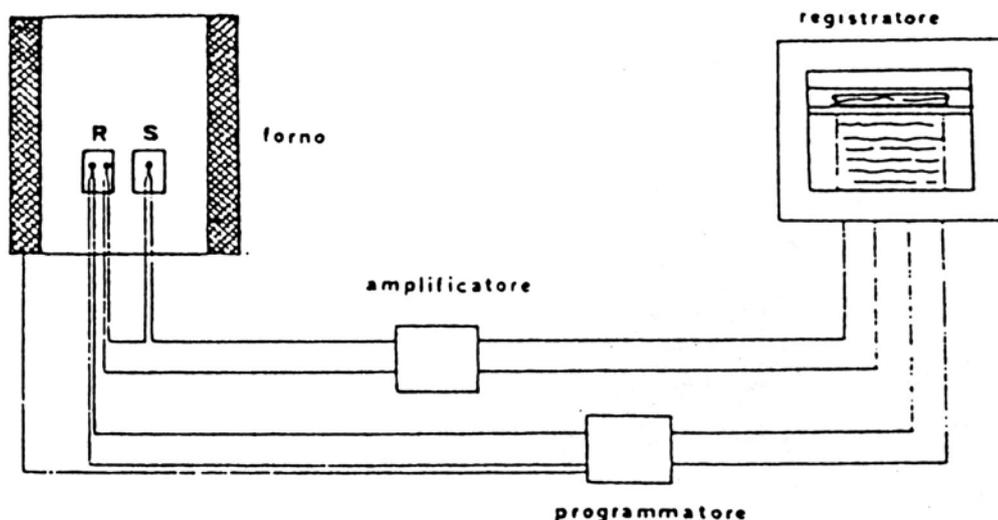


Fig.3.1 Schema di un'apparecchiatura DTA

Le termocoppie usate più comunemente sono la cromel/alumel e la platino/platino rodio. La prima fornisce un segnale relativamente alto (circa 4 mV per 100°C) e lineare con la temperatura. Essa può essere impiegata fino a 800 °C (o 950 °C in atmosfera inerte). La seconda fornisce un segnale molto più debole (circa 1 mV per 100°C) ma può essere impiegata fino a 1500 °C.

Nelle apparecchiature che operano a temperatura inferiore a quella ambiente il problema maggiore è l'asportazione del calore dal campione in maniera uniforme. In questo caso le termocoppie (cromel/alumel o ferro/costantana) sono a forma di disco piatto per assicurare il miglior contatto termico con il fondo piatto dei portacampioni, costituiti in genere da fogli sottili di alluminio o di platino.

La curva della differenza di temperatura ΔT in funzione del tempo t o della temperatura T mostra una linea più o meno retta, detta linea di base con picchi corrispondenti a transizioni del primo ordine e cambiamenti di pendenza corrispondenti a transizioni del secondo ordine. Una tipica curva DTA di un sistema vetroso è riportata in Fig.3.2. In essa si possono rilevare nell'ordine

- a) un cambiamento di pendenza dovuto alla transizione vetrosa;
- b) un secondo cambiamento di pendenza dovuto al processo di rammollimento o "softening";
- c) un picco esotermico dovuto alla cristallizzazione del vetro;
- d) un picco endotermico dovuto alla fusione della fase cristallina;

La linea di base registra il semplice riscaldamento della sostanza in esame senza che in essa avvengano trasformazioni e può essere considerata rettilinea e coincidente con la retta $\Delta T = 0$.

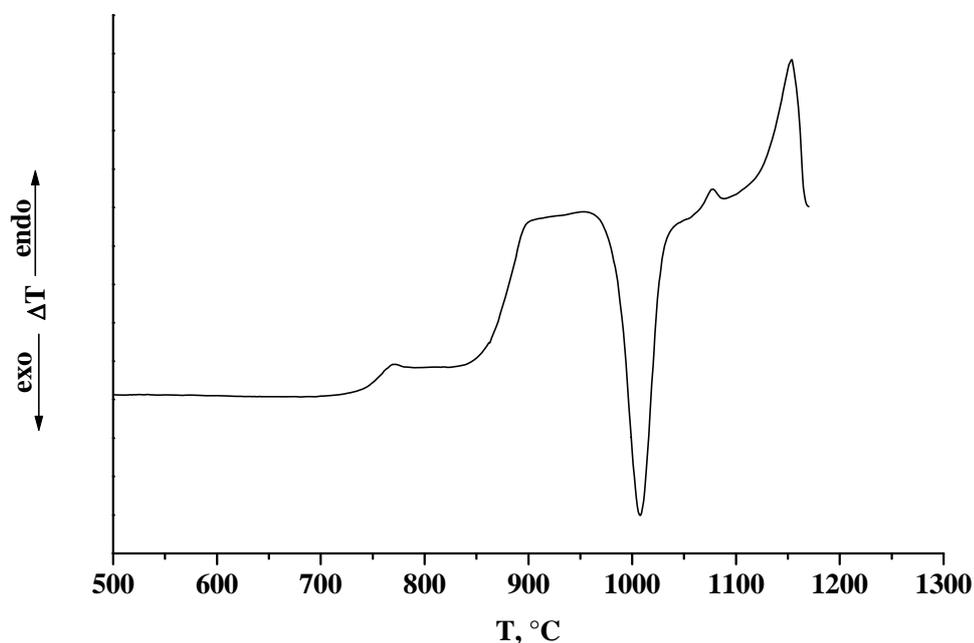


Fig.3.2 Curva DTA di un vetro.

In pratica si registra una certa deriva, dovuta alle differenti caratteristiche termiche della sostanza in esame e del riferimento e alla diversa variazione di tali caratteristiche con la temperatura. Tale deriva può essere notevolmente ridotta impiegando campioni di massa molto piccola o diluendo il campione nella sostanza di riferimento.

Il punto di scostamento dalla linea di base è di solito difficile da determinare con precisione poiché dipende non solo dalla sensibilità dell'apparecchiatura, ma anche dalla velocità con cui si realizza la trasformazione. Pertanto, alcuni autori preferiscono considerare la temperatura estrapolata di inizio del picco, cioè quella ottenuta dall'intersezione D tra la tangente al picco nel punto di massima pendenza con l'estrapolazione della linea di base (Fig.3.3).

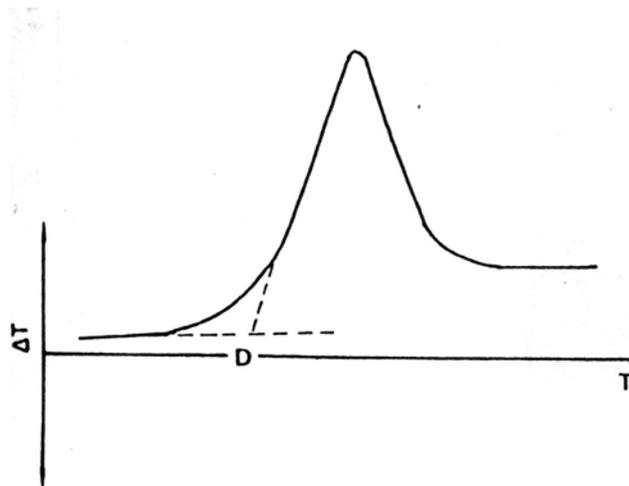


Fig.3.3 Costruzione della temperatura estrapolata di inizio picco.

La temperatura più comunemente utilizzata per definire una trasformazione che dà origine ad un picco su una curva DTA è quella del massimo del picco. Tale temperatura viene usualmente associata a quella corrispondente alla massima velocità della trasformazione in corso.

Area del picco è definita l'area ABCA, Fig.3.4, compresa tra il picco e la linea di base interpolata. Alcuni autori ritengono che l'area ABCGEA dia risultati più accurati nelle misure calorimetriche, ma nella maggior parte dei casi non vi è alcuna differenza significativa fra le due aree.

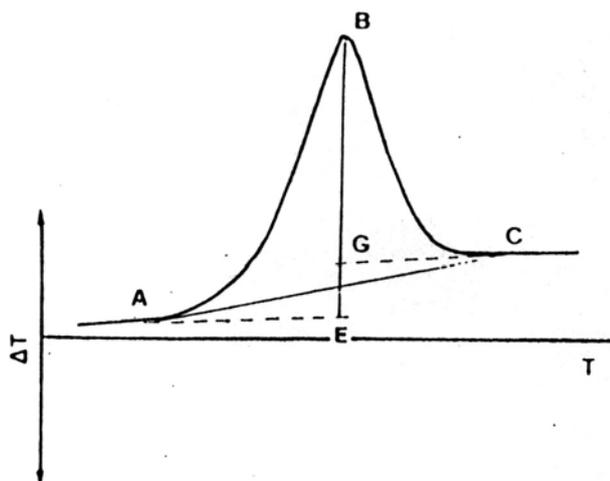


Fig.3.4 Differenti interpolazioni della linea di base.

Da una semplice considerazione teorica sull'Analisi Termica Differenziale si perviene alla seguente relazione:

$$\text{Area del picco} = \int_{t_1}^{t_2} \Delta T dt = \frac{m\Delta H}{g\lambda}$$

(3.3)

dove m è la massa di sostanza che si trasforma, ΔH è la variazione di entalpia associata alla trasformazione, λ è la conducibilità termica del campione e g è un fattore geometrico.

Dall'equazione (3.3) è evidente che l'area del picco, misurata su una curva ΔT in funzione di t , è indipendente dalla velocità di riscaldamento, mentre è direttamente proporzionale a quest'ultima se si misura su una curva ΔT in funzione di T . La proporzionalità mostrata dall'equazione (3.3) presuppone che la conducibilità termica del campione non vari durante la trasformazione, condizione difficilmente riscontrabile in pratica. Inoltre, il flusso di calore attraverso il campione è un processo molto complicato per cui la relazione (3.3) è il risultato di una serie di approssimazioni la cui validità dipende dalle caratteristiche del campione (conducibilità termica, calore specifico e diffusività termica), dalla geometria dell'apparecchiatura e dal tipo di tecniche utilizzate.

La determinazione delle variazioni di entalpia connesse con una trasformazione richiede una precisa misura dell'area del corrispondente picco della curva DTA. L'accuratezza nella determinazione di quest'area condiziona la misura calorimetrica.

Gli effetti, nella forma della curva DTA, delle variazioni dei parametri sperimentali sono numerosi, vengono di seguito, brevemente illustrati, quelli associati alla massa del campione, alla sua superficie specifica, all'atmosfera che lo circonda ed alla velocità di riscaldamento impiegata, tralasciando quelli associati alle caratteristiche strumentali.

La massa del campione può variare da diverse centinaia di milligrammi nelle vecchie apparecchiature a poche decine nelle più moderne. I vantaggi offerti da campioni di piccola massa sono:

- a) picchi più netti e meglio risolti;
- b) minore deriva della linea di base;

Il principale svantaggio è un segnale più debole. Inoltre la relazione di proporzionalità tra massa della sostanza ed area del picco non è più lineare nei campioni di grande massa, a causa dell'inevitabile gradiente termico che si crea fra il centro e la superficie. Qualora non sia possibile usare masse molto piccole, a causa delle dimensioni del portacampione, è consigliabile diluire la sostanza in esame con quella di riferimento, mescolandola accuratamente e disponendola a strati alterni. La diluizione è, inoltre, indispensabile quando è prevista una reazione violenta come nelle reazioni esplosive o si teme che la diminuzione del campione o la sinterizzazione dello stesso ne riducano il contatto termico con le pareti del portacampione.

Per le reazioni superficiali e per quelle controllate dalla diffusione dei gas che costituiscono l'atmosfera che circonda il campione, un aumento della superficie specifica aumenta la velocità di trasformazione, con conseguente anticipo del picco della curva DTA.

Tale effetto è in generale, invece, trascurabile per le transizioni di fase allo stato solido.

Due tipi di atmosfere sono generalmente impiegate:

- a) atmosfera statica in un ambiente a tenuta;
- b) atmosfera dinamica facendo fluire il gas nel forno e, possibilmente, attraverso il campione.

La prima è difficilmente riproducibile quando la sua composizione varia continuamente per l'emissione di gas da parte del campione. La seconda richiede velocità di flusso che non alterino le condizioni termiche del campione. La scelta tra un'atmosfera inerte e una reattiva dipende dalla trasformazione che si intende studiare. L'uso del vuoto permetterebbe la decomposizione di molte sostanze a temperature inferiore a quelle richieste alla pressione atmosferica, ma dà luogo a grandi problemi di scambio termico.

Le velocità di riscaldamento possono variare da $0.1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ad oltre $100\text{ }^{\circ}\text{C/min}$. Più bassa è la velocità di riscaldamento, più risolti ma meno netti sono i picchi, più vicine sono le condizioni del campione a quelle di equilibrio, ma più lungo è il tempo necessario per la registrazione della curva DTA. Nella maggior parte dei casi la velocità di $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ offre il miglior compromesso fra questi aspetti contrastanti.

Tutte le trasformazioni fisiche o chimiche di una sostanza che comportino una variazione di entalpia compatibile con la massima sensibilità dell'apparecchiatura disponibile, possono essere studiate con l'Analisi Termica Differenziale. La posizione, la forma e il numero di picchi su una curva DTA possono essere utilizzati per l'identificazione qualitativa di una sostanza, mentre le aree dei picchi, essendo proporzionali alle variazioni di entalpia che li hanno generati possono essere utilizzate per analisi quantitative o per la determinazione di grandezze termochimiche. In tutti i casi è necessario provvedere ad un'accurata taratura dell'apparecchiatura nel campo di temperature in cui si intende operare, utilizzando, come standard, sostanze molto pure di cui siano note le temperature di transizione e le variazioni di entalpia ad esse connesse.

3.3 Termogravimetria

La Termogravimetria è una tecnica basata sulla misura, in funzione della temperatura T o del tempo t , del peso di un campione posto in un ambiente riscaldato o raffreddato a velocità costante [28,29].

L'apparecchiatura, schematizzata in Fig.3.5, è costituita essenzialmente da:

- a) un forno;
- b) un programmatore di temperature;
- c) un registratore con caratteristiche analoghe a quelli descritti nel paragrafo relativo all'Analisi Termica Differenziale;
- d) una bilancia analitica.

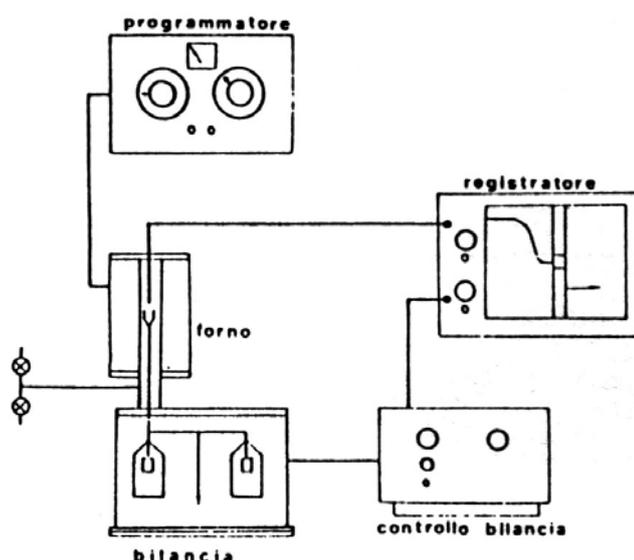


Fig.3.5 Schema di un'apparecchiatura TG.

Le variazioni di peso del campione sono misurate valutando o la forza necessaria per riportare in posizione orizzontale il braccio della bilancia, o la deflessione di quest'ultimo. Il segnale inviato dalla bilancia, convertito e opportunamente amplificato, viene registrato contemporaneamente a quello inviato da una termocoppia posta in contatto termico con il campione.

Le principali cause di errore nella determinazione del peso e della temperatura sono:

- a) correnti e turbolenza nell'atmosfera che circonda il campione, che possono determinare apparenti variazioni di peso;

b) la posizione relativa al campione della termocoppia, che può segnalare una temperatura diversa da quella effettiva del campione.

Pertanto un'Analisi Termogravimetrica accurata richiede le correzioni di tali errori mediante opportune tarature o almeno una valutazione della loro entità.

I principali requisiti di una Termogravimetrica sono:

- a) peso e temperatura del campione devono essere misurati con continuità e separatamente;
- b) il forno deve avere una piccola inerzia termica;
- c) la velocità di riscaldamento deve essere costante in tutto l'intervallo di temperatura in esame;
- d) la zona di temperatura uniforme intorno al campione deve essere la più ampia possibile;
- e) il portacampione non deve reagire con la sostanza in esame e con i prodotti delle sue trasformazioni;
- f) deve essere possibile operare in atmosfera controllata, a velocità di riscaldamento diverse e in condizioni isoterme.

Registrando in funzione della temperatura o del tempo il peso del campione (TG) si ottiene una curva a scalini, Fig.3.6a, sulla quale le variazioni di peso del campione possono essere facilmente valutate quantitativamente dalla differenza di livello sulla curva. Registrando in funzione della temperatura o del tempo la derivata rispetto al tempo del peso del campione (DTG) si ottengono una serie di picchi, Fig.3.6b, le cui aree sono proporzionali alla variazione di peso del campione.

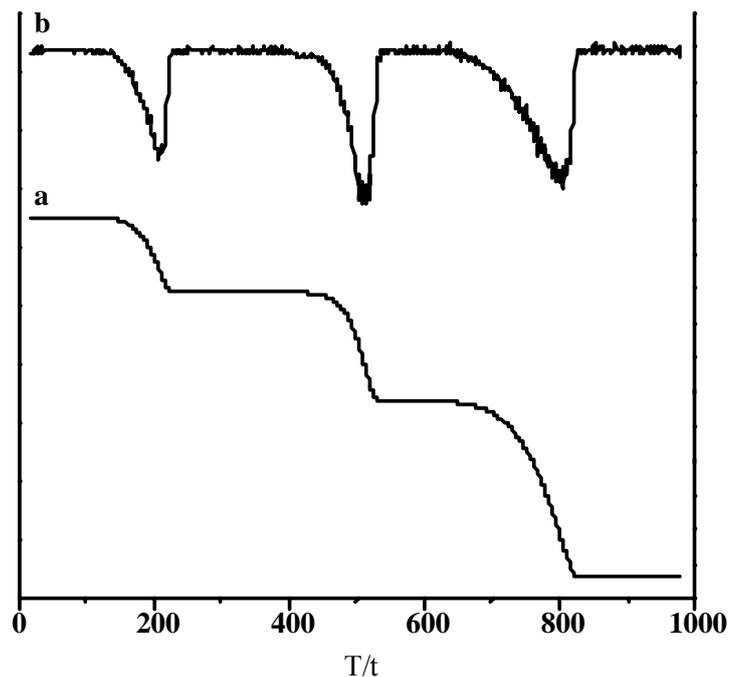


Fig.3.6 Classica curva TG (a) e corrispondente DTG (b).

La curva DTG consente di rilevare quelle piccole variazioni di pendenza cioè di variazione della velocità delle trasformazioni che possono non essere apprezzate dalla curva TG. Poiché le curve TG e DTG rilevano soltanto quelle trasformazioni connesse con una variazione di peso del campione, esse forniscono minori informazioni rispetto a una curva DTA circa le variazioni con la temperatura delle proprietà del campione. Tali informazioni, però, sono sempre quantitative.

La curva TG somiglia alla curva DTA ed il loro confronto consente di distinguere su quest'ultima quelle trasformazioni che avvengono con variazioni di peso e di entalpia da quelle che avvengono solo con variazioni di entalpia, distinguendo ad esempio tra un picco endotermico dovuto a una decomposizione ed uno dovuto ad una fusione. I punti di inizio, di fine e di massimo dei picchi DTG hanno, come quelli DTA, un preciso significato fisico; rappresentano, rispettivamente, le temperature di inizio, di fine e di massima velocità della trasformazione. Per questo motivo le curve TG, al pari di quelle DTA, sono utili per lo studio della cinetica di una trasformazione. E' evidente, comunque, che l'Analisi Termica Differenziale e la Termogravimetria sono tecniche complementari. Il confronto tra curve DTA e DTG può fornire molte più informazioni di quante ne fornisca una

sola delle due curve. Dalla conoscenza contemporanea delle variazioni di entalpia e di massa connessa con una trasformazione si può mettere in evidenza il meccanismo della stessa.

3.4 Microscopia Elettronica a Scansione e Spettroscopia a Dispersione di Energia (SEM-EDS)

La microscopia elettronica a scansione (SEM) permette di ottenere su un monitor l'immagine tridimensionale di un campione solido.

Il SEM può essere usato per studi strutturali con una risoluzione che va da $\sim 10^{-2}$ μm a $\sim 10^2$ μm . Si ricordi che la microscopia ottica ha un limite inferiore di ~ 1 μm e che il limite inferiore della microscopia elettronica a trasmissione (TEM) è di ~ 0.01 μm .

Il funzionamento del SEM è basato sull'interazione tra un fascio di elettroni (accelerati fino a 1-50 keV) e una superficie solida su cui essa agisce. Possono occorrere i seguenti tipi di interazione:

1. alcuni elettroni sono retrodiffusi per l'attrazione elettrostatica tra l'elettrone libero carico negativamente nel fascio "primario" incidente e il nucleo carico positivamente all'interno del campione ("Rutherford scattering"; Fig.3.7a);
2. alcuni elettroni del fascio primario interagiscono direttamente con elettroni presenti negli atomi del campione, rendendoli liberi ("elettroni secondari"; Fig.3.7b);
3. dopo che un elettrone secondario è stato rimosso da un livello interno, un elettrone da uno stato meno fortemente legato cade nel livello interno, con emissione di un fotone ($h\nu$) che si trova spesso nel range dei raggi X (Fig.3.7c).

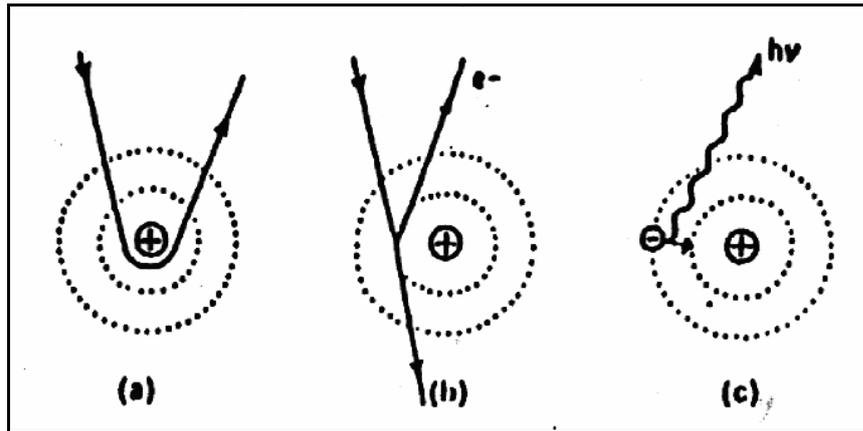


Fig.3.7 Effetto della topografia di superficie sul segnale di elettrone secondario

Il primo descritto è un processo elastico e gli elettroni retrodiffusi cambiano direzione senza perdere energia cinetica. Se questo cambio di direzione avviene sotto un'angolazione sufficientemente ampia tali elettroni possono tornare verso la superficie del campione, fuoriuscire ed essere rilevati e misurati dal dispositivo posto in prossimità del campione stesso.

Gli elettroni secondari hanno un'energia molto più bassa ma una parte di quelli che viaggiano verso la superficie può fuoriuscire dal campione ed essere così rilevata e misurata. Il processo attraverso il quale viene prodotto un elettrone secondario è un'interazione anelastica in cui energia viene persa dall'elettrone primario. L'elettrone primario prosegue con energia leggermente diminuita e può realizzare molte altre simili collisioni prima che la sua energia cada al di sotto della soglia per interazioni di questo tipo. In tal modo il numero di elettroni secondari fuoriusciti dalla superficie può superare il numero di elettroni primari. Il numero di elettroni secondari prodotti da elettroni primari (il "rendimento secondario") dipende dalle specie atomiche presenti nel campione e dall'angolo tra il fascio primario e la superficie. Questo può essere utilizzato per formare un contrasto di immagini. In modo simile la composizione elementare e l'inclinazione della superficie determinano la frazione di elettroni primari retrodiffusi e la loro distribuzione angolare.

Ogni fotone di raggi X possiede una lunghezza d'onda (e quindi un'energia) caratteristica della transizione elettronica tra due stati ed è specifico dell'elemento in cui esso è prodotto. Così, misurando la lunghezza d'onda o l'energia del fotone, l'elemento può essere identificato.

Il rendimento di elettroni secondari è particolarmente sensibile ai bordi di superficie locali (Fig.3.8).

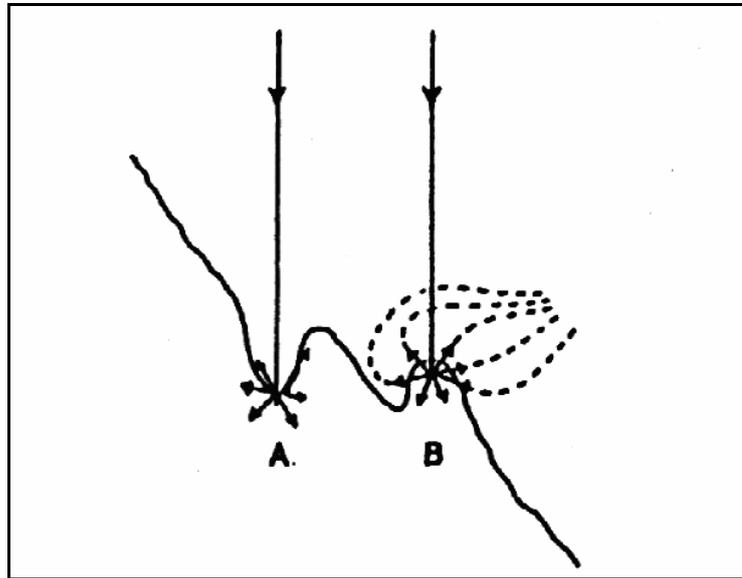


Fig.3.8 Interazioni di un elettrone ad alta velocità con un atomo

Nel sito A il raggio incidente va a colpire un avvallamento della superficie. Una frazione significativa degli elettroni secondari che sfuggono vanno a collidere con i contorni circostanti e sono raccolti dal campione piuttosto che dirigersi verso il sensore-sonda. Di conseguenza il segnale risulta basso e questa parte del campione compare sul display come una regione scura dell'immagine. Di converso la probabilità che un elettrone secondario ha di sfuggire quando è prodotto da un raggio incidente sull'asperità in b è superiore rispetto al caso precedente; così il segnale è più alto e produce un'area luminosa sul monitor.

Dalla Scansione dell'Energia Dispersa (EDS) delle radiazioni X emesse dal campione è possibile conoscere quali elementi sono in esso presenti. Infatti i raggi X emessi sono caratteristici dell'elemento e della transizione elettronica che li ha generati. Le sonde a dispersione di energia sono dispositivi allo stato solido che misurano l'energia dei raggi X. Il limite dell'analisi EDS sta nel potere individuare solo gli elementi con numero atomico superiore a quello del sodio ($Z = 11$), infatti le radiazioni emesse da elementi con numero atomico inferiore sono totalmente assorbite dal dispositivo di rilevazione. Viceversa il metodo a dispersione di lunghezza d'onda risulta meno veloce nell'acquisizione dati ma

consente di individuare elementi di più basso numero atomico, fino al berillio ($Z = 4$) [30,31].

La microscopia elettronica a scansione permette di osservare lo strato di idrossicarbonatoapatite che si forma su un materiale bioattivo in seguito al contatto con l'SBF. Le strutture di apatite osservate presentano un caratteristico aspetto globulare. Tale osservazione e la relativa analisi dell'energia dispersa rappresentano spesso l'unico mezzo possibile di riscontro della bioattività di un materiale. Può capitare infatti che lo spettro FT-IR del campione non trattato sia caratterizzato da bande di assorbimento tipiche dell'apatite.

3.5 Diffrazione dei Raggi X

La Diffrazione dei Raggi X è senza dubbio la tecnica più importante e più usata nella chimica dello stato solido per la caratterizzazione ed identificazione dei materiali cristallini e per la determinazione della loro struttura cristallina [32-34].

Quando un fascio di raggi X colpisce un insieme di atomi, si ha un fenomeno di diffusione o scattering ad opera degli elettroni degli atomi colpiti. In particolari condizioni, quando sono verificate delle precise relazioni geometriche, tutti gli effetti di diffusione coerente si rinforzano in certe direzioni e si annullano in altre. Questo fenomeno, detto di diffrazione, è studiato da due punti di vista: la geometria e l'intensità.

La geometria degli effetti di diffrazione dipende dalle dimensioni del reticolo diffrangente e dalle sue caratteristiche generali. Si dimostra che la Diffrazione dei Raggi X ad opera di un reticolo cristallino può essere descritta come la riflessione da parte dei piani reticolari, caratterizzati da indici di Miller h , k , l e dalla distanza interplanare d_{hkl} quando è verificata la legge di Bragg:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (3.4)$$

dove θ è l'angolo di incidenza dei raggi X, n è l'ordine di diffrazione e λ la lunghezza d'onda della radiazione impiegata. Da tale legge segue che, note le costanti della cella elementare, la sua orientazione rispetto alla direzione di incidenza dei raggi X e la lunghezza d'onda della radiazione impiegata, le direzioni dello spazio in cui possono avvenire le riflessioni risultano univocamente determinate.

Se il campione cristallino è sotto forma di polvere, una tecnica comunemente impiegata è quella da Debye e Sherrer-Hull, nota come "metodo delle polveri" (Fig.3.9). Questa tecnica consiste nell'utilizzare un fascio monocromatico di raggi X che investe un numero molto elevato di piccoli cristalli orientati a caso, così che si può ammettere che essi assumano tutti possibili orientamenti e che tutti i possibili orientamenti siano ugualmente probabili. Esisterà sempre, quindi, un certo numero di cristalli disposti in modo tale da soddisfare la legge di Bragg in maniera da avere su di un'unica pellicola la registrazione dei massimi di intensità rifratta.

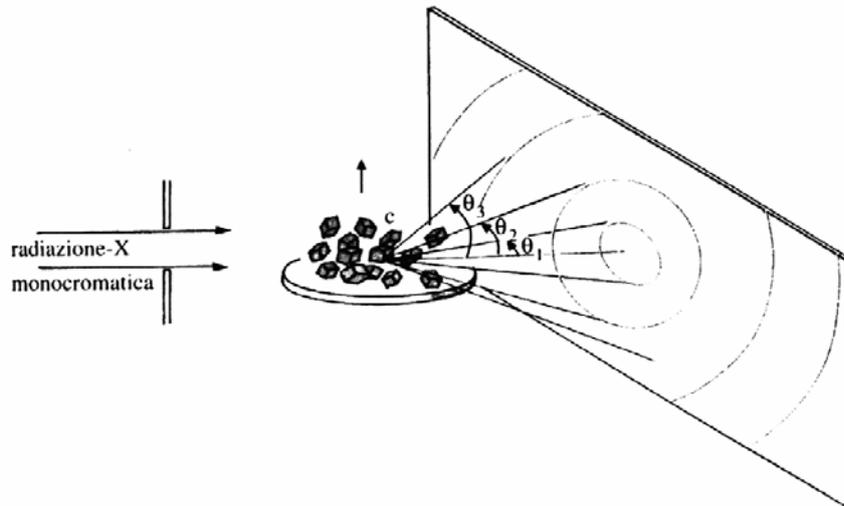
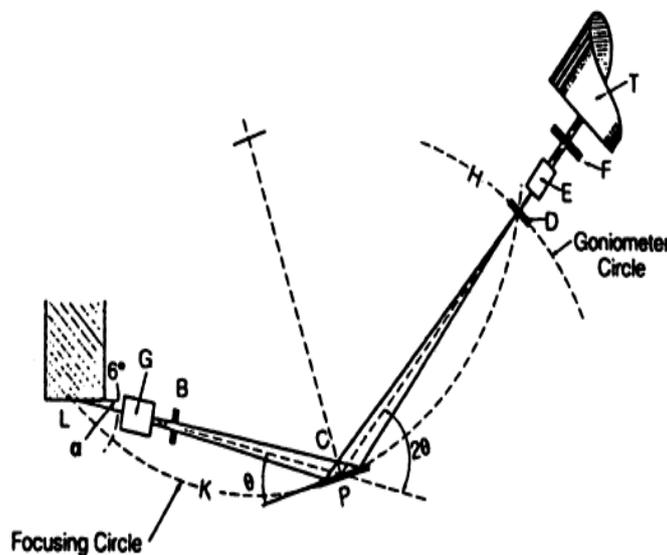


Fig.3.9 Metodo delle polveri per la Diffrazione dei Raggi X.

Il principio di funzionamento dei moderni spettrometri a raggi X si fonda sull'applicazione della legge di Bragg. Il diffrattometro da noi impiegato è quello Bragg-Brentano, di tipo orizzontale $\theta/2\theta$, in riflessione, il cui schema è riportato in Fig.3.10.



- L= tubo a raggi X (anodo)
- F= slitta *anti-scatter*
- P= campione piatto
- T= analizzatore + rivelatore
- H= cerchio goniometrico
- D= slitta ricevente
- a= angolo di *take-off*
- G, E= slitte Soller
- K= cerchio di focalizzazione
- B= slitta divergente

Fig.3.10 Schema di un Diffrattometro Bragg-Brentano

Detto Spettrometro consta essenzialmente di un sistema per la produzione di raggi X monocromatici (generatore, L) (la monocromaticità è ottenuta mediante riflessione da un cristallo sotto angolo prefissato); un alloggiamento per il provino da esaminare che può ruotare micrometricamente (P); un detector (T) a scintillazione capace di rilevare l'intensità in tutte le direzioni; un sistema di registrazione dell'intensità e di elaborazione dati, per l'immediato riconoscimento della struttura e delle forme cristalline già note. Il detector si muove lungo il cerchio goniometrico H intorno all'asse P, mentre il campione ruota intorno allo stesso asse con velocità dimezzata, in modo da rimanere tangente al cerchio focalizzatore K, il cui raggio diminuisce all'aumentare dell'angolo. Il fascio incidente è delimitato da slitte divergenti ($\gg 1^\circ - 0.25^\circ$) e quello diffratto dal campione piatto è raccolto da slitte riceventi ($0.05^\circ - 0.2^\circ$) poste davanti al rivelatore. Sistemi di slitte Soller (lamine di acciaio disposte parallelamente con fine spaziatura) sono utilizzati per ridurre la divergenza assiale. Negli strumenti più completi un monocromatore (cristallo curvo di grafite pirolitica) montato dopo le slitte riceventi permette di eliminare il contributo della radiazione K_β e la fluorescenza indesiderata dal campione.

Ogni sostanza microcristallina dà uno spettro di diffrazione delle polveri caratteristico poiché la serie di valori delle distanze interplanari d e le corrispondenti intensità diffratte dipendono dalla struttura e dalla composizione chimica della sostanza stessa. Ne consegue che lo spettro di Diffrazione dei Raggi X è indicativo del particolare elemento o del composto presente da solo o in miscela nel campione.

Come gli spettri di emissione ad assorbimento sono l'impronta digitale energetica della specie atomica o molecolare presa in considerazione, allo stesso modo gli spettri di Diffrazione dei Raggi X sono l'impronta digitale topologica della sistemazione geometrica degli atomi del solido esaminato [32,33].

La tecnica di Diffrazione dei Raggi X è stata impiegata principalmente per individuare la fase o le fasi cristalline presenti nei cristallizzati ottenuti riscaldando i materiali vetrosi a velocità controllata in un'apparecchiatura DTA. Per l'identificazione delle fasi cristalline incognite sono state utilizzate delle biblioteche di schede, note come schede JCPDS del "*International Center for Diffraction Data*", che contengono i dati riepilogativi dei diffrattogrammi di circa 35000 materiali inorganici.

Naturalmente è complesso paragonare il diffrattogramma del campione in esame con tutti gli altri disponibili in letteratura; in genere si hanno delle indicazioni sui composti che potrebbero essere presenti, per cui il confronto si effettua su una serie limitata di possibili casi tra cui ricercare quello più attendibile e permettere così l'identificazione della sostanza.

CAPITOLO 4

Risultati Sperimentali

4.1 TEMA A

Bioattività di Vetri Silicatici

4.1.1 Influenza della Composizione e della Microstruttura sulla Bioattività di Sistemi Vetrosi

Per valutare l'influenza della composizione chimica sulla bioattività si è scelto, inizialmente, un vetro fosfo-silicatico indicato con la sigla AP40 [38], la cui composizione chimica è riportata in Tabella 4.1. A tale vetro sono state aggiunte piccole quantità di due ossidi: Ta_2O_5 e La_2O_3 . Il materiale così ottenuto è stato indicato con la sigla RKKP.

Tabella 4.1 – Composizione chimica dei vetri AP40 e RKKP

		SiO ₂	CaO	MgO	CaF ₂	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	La ₂ O ₃
AP40	%peso	44.00	32.16	2.84	5.00	4.60	0.20	11.20		
	%molare	45.9	35.9	4.42	4.01	4.65	0.13	4.95		
RKKP	%peso	43.84	31.93	2.79	4.94	4.55	0.19	10.27	0.99	0.50
	%molare	46.1	36.0	4.37	4.00	4.64	0.13	4.57	0.14	0.097

Entrambi i vetri sono stati preparati utilizzando la tecnica di fusione e tempra.

4.1.2 Modulazione della Microstruttura: Trattamenti Termici nell'Intervallo di Transizione Vetrosa

E' noto che le proprietà dei vetri sono fortemente dipendenti dalla loro storia termica a causa delle modifiche strutturali da essa indotte.

In corrispondenza della transizione vetrosa, la struttura amorfa acquista mobilità, trasformandosi da una struttura rigida a una plastica. Nell'intervallo di transizione vetrosa sono quindi possibili modificazioni a lungo raggio, che possono dar luogo

a smescolamento in fase amorfa e/o cristallizzazione [1,2,3]. Quest'ultima è caratterizzata dalla crescita di una fase cristallina, la cui composizione può differire da quella della fase liquida da cui si è originata. La cristallizzazione è il risultato di due processi ben distinti: nucleazione e crescita dei cristalli [1,2,3].

Lo smescolamento in fase amorfa è caratterizzato dallo sviluppo di due o più fasi amorfe di composizione diversa da quella di partenza. Tale smescolamento può avvenire attraverso un processo di nucleazione e crescita.

Per analizzare la microstruttura e le transizioni di fase dei sistemi vetrosi preparati si è deciso di sottoporli ad Analisi Termica Differenziale (DTA) e Diffrazione dei Raggi X (Analisi XRD).

Nella seguente figura vengono riportati i termogrammi ottenuti per i due vetri:

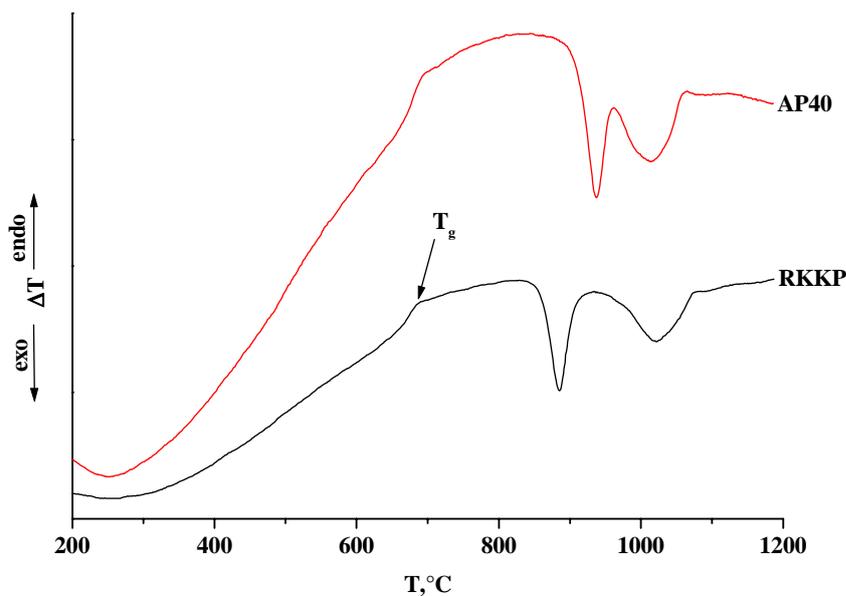


Fig.4.1 Curve DTA dei campioni RKKP e AP40 in massa

Dalle curve DTA di Fig.4.1 è possibile osservare:

- un primo cambiamento di pendenza in corrispondenza della temperatura di transizione vetrosa $T_g=670^\circ\text{C}$.
- due picchi esotermici

Come già detto in precedenza, i cationi che entrano a far parte di una struttura vetrosa, vengono suddivisi in modificatori e formatori e gli atomi di ossigeno in

atomi “a ponte” e “non a ponte”. La struttura dei silicati dipende dal rapporto tra il numero di atomi di ossigeno e gli atomi di silicio più eventuali cationi formatori. Nella silice tale rapporto è 2, e tutti gli atomi di ossigeno sono a ponte. Nella wollastonite il rapporto è 3 e ciascun tetraedro SiO_4 nella struttura vetrosa contiene mediamente 2 ossigeni a ponte e due non a ponte.

Per quanto riguarda il fosforo, elemento pentavalente, esso entra a far parte della struttura silicatica con lo stesso ruolo del silicio e con la medesima coordinazione (tetraedro PO_4), ma a differenza del silicio, uno degli atomi di ossigeno sarà legato al fosforo con un doppio legame.

Il fluoro, invece, sostituisce l'ossigeno, ma in quanto elemento monovalente sarà presente nella struttura come atomo non a ponte. Sulla base delle composizioni chimiche riportate in Tab.4.1 è possibile notare come il valore del rapporto molare $\text{O+F/Si+P}=3.1$, calcolato per entrambi i vetri AP40 ed RKKP, sia molto simile a quello della wollastonite. Rispetto a quest'ultima, nei due campioni, l'ossigeno è in parte sostituito dal fluoro, così come il calcio dal sodio e il silicio dal fosforo.

Tutte queste sostituzioni causano una riduzione della viscosità del campione con conseguente variazione della temperatura di transizione vetrosa a valori di 670°C rispetto a quella più alta della wollastonite di 780°C [40,41].

I raggi X dei campioni sottoposti a trattamento termico interrotto dopo il primo picco esotermico, riportati in Fig. 4.2, mostrano la presenza soltanto dei riflessi tipici della fluorapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, mentre quelli relativi ai campioni sottoposti a trattamento termico completo in DTA evidenziano la comparsa dei riflessi tipici della wollastonite CaSiO_3 . Si può, pertanto, ipotizzare la seguente evoluzione termica per entrambi i campioni:



dove **a** e **a'** sono due fasi amorfe.

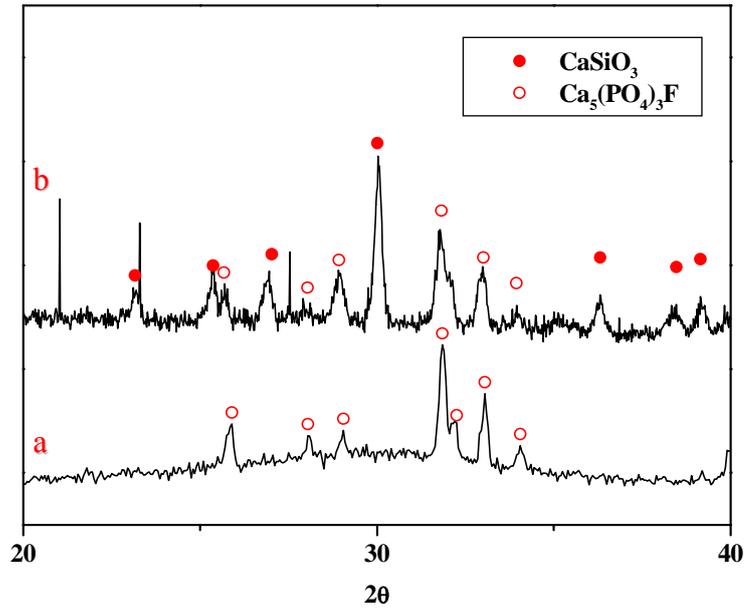


Fig.4.2 Analisi XRD: RKKP sottoposto a trattamento termico a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ interrotto dopo il primo picco esotermico (a)
 RKKP sottoposto a trattamento termico a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ interrotto dopo il secondo picco esotermico (b)

Ulteriori analisi termiche sono state condotte su campioni ridotti in polveri di differente granulometria, i risultati ottenuti sono riportati in Fig.4.3 e 4.4.

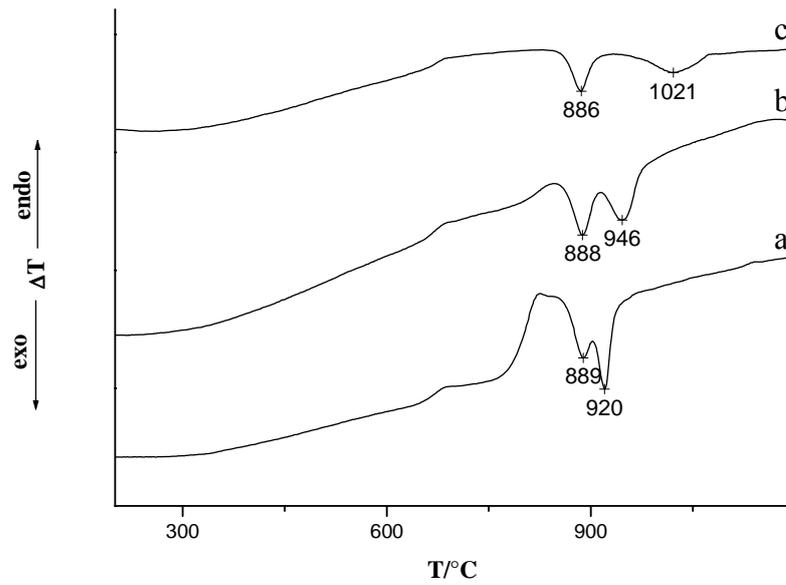


Fig.4.3 Curve DTA del campione RKKP: polveri fini (-170, +230 mesh) (a); polveri grosse (-30, +52 mesh) (b); campione in massa (c)

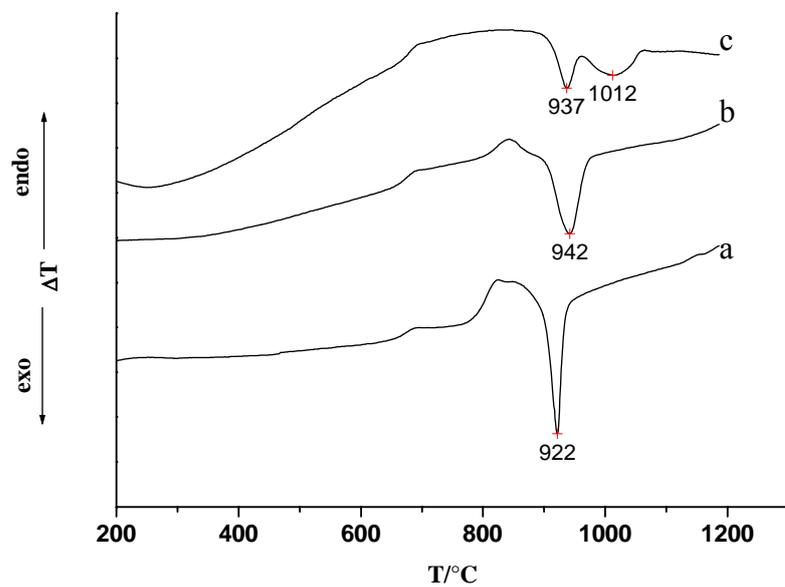


Fig.4.4 Curve DTA del campione AP40: polveri fini (-170, +230 mesh) (a); polveri grosse (-30, +52 mesh) (b); campione in massa (c)

Le curve DTA (a) e (b) di Fig.4.3 e Fig.4.4, relative ai campioni ridotti in polvere, evidenziano la presenza di due temperature di transizione vetrosa. Ciò fa

ipotizzare uno smescolamento in fase amorfa, fenomeno frequentemente osservato per i vetri silico-fosfatici.

Ciò è confermato dai dati riportati in letteratura [3]: la presenza di P_2O_5 in sistemi vetrosi silicatici induce uno smescolamento in fase amorfa attribuito alla differente carica del fosforo +5 rispetto a quella del silicio +4, ciò giustifica la presenza delle due temperature di transizione vetrosa.

Inoltre, nel caso del vetro RKKP, Fig.4.3, è possibile osservare una forte dipendenza della temperatura del II picco dalla superficie specifica del campione. Nel caso di polveri fini tale temperatura è di $920^\circ C$, mentre per il campione in massa $1021^\circ C$. Anche nel caso del campione AP40, Fig 4.4, si osservano forti variazioni nel II picco esotermico al variare della superficie specifica del campione.

La forte dipendenza della temperatura del II picco dalla superficie specifica del campione può essere spiegata considerando il fatto che i cristalli di wollastonite si formano secondo un meccanismo di cristallizzazione di superficie [40,41], pertanto, l'aumento della superficie specifica aumenta il numero di nuclei causando un abbassamento della temperatura del II picco.

Al contrario, non si osservano grandi variazioni nella temperatura del I picco esotermico, in special modo per il campione RKKP, in quanto la fluorapatite cristallina si forma attraverso un meccanismo di cristallizzazione di massa.

La temperatura dei picchi esotermici nel campione AP40 varia quando la DTA è preceduta da un trattamento isoterma.

Campioni in massa di entrambi i vetri sono stati sottoposti a trattamenti termici di 2h a differenti temperature e poi trattati in DTA, per tutti i campioni il termogramma ottenuto è simile a quello riportato in Fig.4.3 e Fig.4.4 (a). E' stato possibile così valutare le temperature dei due picchi esotermici in funzione della temperatura del trattamento isoterma a cui i campioni sono stati sottoposti: Fig.4.5.

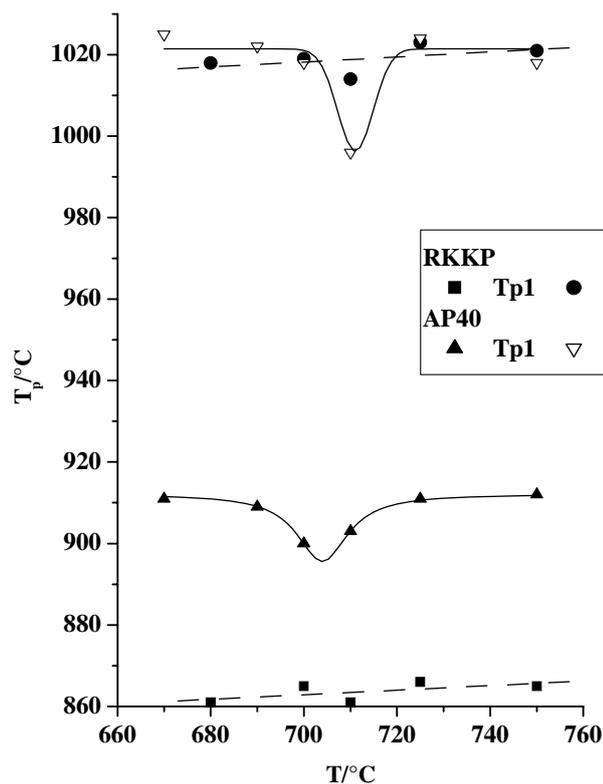


Fig.4.5 Temperature di picchi di cristallizzazione dei campioni AP40 e RKKP in funzione della temperatura del trattamento termico di 2h.

Dalla Fig.4.5, per il campione AP40, è possibile osservare una variazione della temperatura sia del I che del II picco in funzione della temperatura del trattamento isoterma, con un minimo in corrispondenza, rispettivamente, di 705°C e 710°C.

Per quanto riguarda la variazione della temperatura del I picco esotermico del campione AP40, questa può essere attribuita alle differenze nella composizione della nuova fase fosfatica causate dalla diversa velocità di nucleazione nello smescolamento nell'intervallo di temperature 670-750°C.

Al contrario, nel campione RKKP, non si osservano variazioni nelle temperature dei picchi di cristallizzazione a seguito dei trattamenti nell'intervallo di transizione vetrosa. Ciò può essere giustificato considerando il fatto che lo smescolamento può avvenire secondo un meccanismo di nucleazione e crescita. Pertanto, in presenza di un catalizzatore per la nucleazione, quale Ta₂O₅ [1,3], eventuali trattamenti nell'intervallo di transizione vetrosa non influenzano sensibilmente l'entità e le composizioni delle due fasi vetrose smescolate.

Per quanto riguarda le variazioni del secondo picco esotermico, esse possono essere spiegate tenendo presente il fatto che la wollastonite cristallizza attraverso un processo di nucleazione superficiale. Pertanto la temperatura del II picco dipende dalla superficie specifica del campione. Inoltre, la superficie della fase fosfatica rappresenta una “superficie esterna” per la fase silicatica, ci si aspetta, quindi, che quest’ultima formi nuclei di cristallizzazione proprio all’interfaccia. Nell’ipotesi che la velocità di nucleazione della fase fosfatica amorfa cambi nell’intervallo 670-750°C e che a 710°C lo smescolamento dia una struttura più fine, a quest’ultima temperatura ci si aspetta un massimo per la superficie specifica e quindi un minimo per la temperatura di cristallizzazione del II picco.

A conferma dell’interpretazione dei risultati ottenuti, entrambi i campioni sono stati sottoposti ad un trattamento termico nell’intervallo di transizione vetrosa, 2h a 710°C. Per seguire le eventuali modifiche strutturali indotte dallo smescolamento, i campioni sono stati successivamente sottoposti a trattamento termico in DTA a 10°C/min fino a 1250°C e poi osservati mediante Microscopia Elettronica a Scansione (SEM), previo attacco in una soluzione di acido fluoridrico al 5% in peso per 3 minuti.

Dalle micrografie di entrambi i vetri (Fig.4.6 e 4.7) è possibile osservare una matrice di cristalli globulari in cui sono presenti alcuni vuoti. Considerando l’elevata solubilità delle fasi silicatiche in acido fluoridrico è lecito concludere che i cristalli globulari sono relativi alla fase fosfatica, mentre i vuoti sono lasciati dalla fase silicatica.

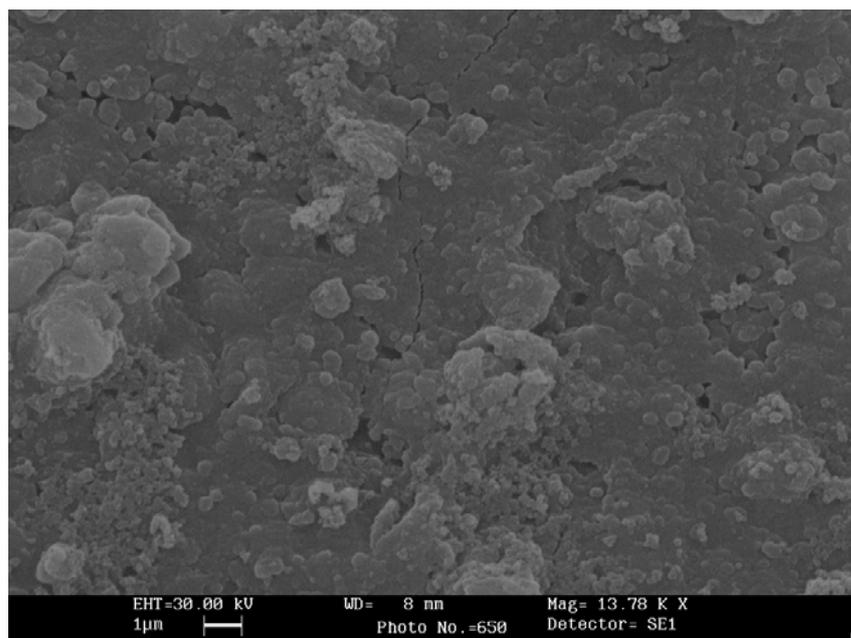


Fig.4.6 Micrografia SEM del campione RKKP dopo trattamento termico 2h 710°C + DTA completa + attacco in una soluzione di HF

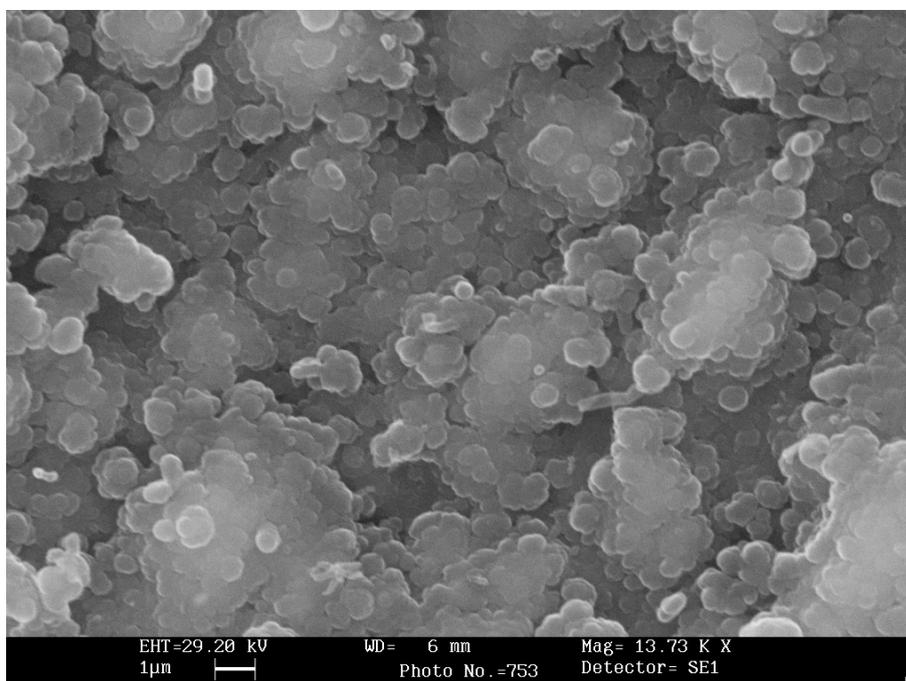


Fig.4.7 Micrografia SEM del campione AP40 dopo trattamento termico 2h 710°C + DTA completa + attacco in una soluzione di HF

Le micrografie, inoltre, consentono di osservare una microstruttura molto più fine nel vetro RKKP, più grossolana nel vetro AP40.

Tale risultato può essere giustificato considerando la differente composizione chimica dei due campioni. L'ossido di Tantalio, presente nel solo campione RKKP, può fungere, come precedentemente detto, da catalizzatore per la nucleazione della fase fosfatica amorfa [42].

Pertanto, a seguito dello smescolamento, la fase fosfatica amorfa è costituita da un elevato numero di domini di piccole dimensioni che, per successiva cristallizzazione, formano un numero elevato di cristalli di piccole dimensioni e quindi una microstruttura più fine rispetto a quella del campione AP40.

4.1.3 Modulazione della Microstruttura: Realizzazione di Vetrocereamici

Al fine di ottimizzare la produzione di un vetroceramico, utilizzando il campione RKKP, si è reso necessario investigare l'evoluzione termica del campione fino al punto di fusione. In Fig.4.8 è riportato il termogramma ottenuto riscaldando il campione alla velocità di 10°C/min fino alla temperatura di 1400°C.

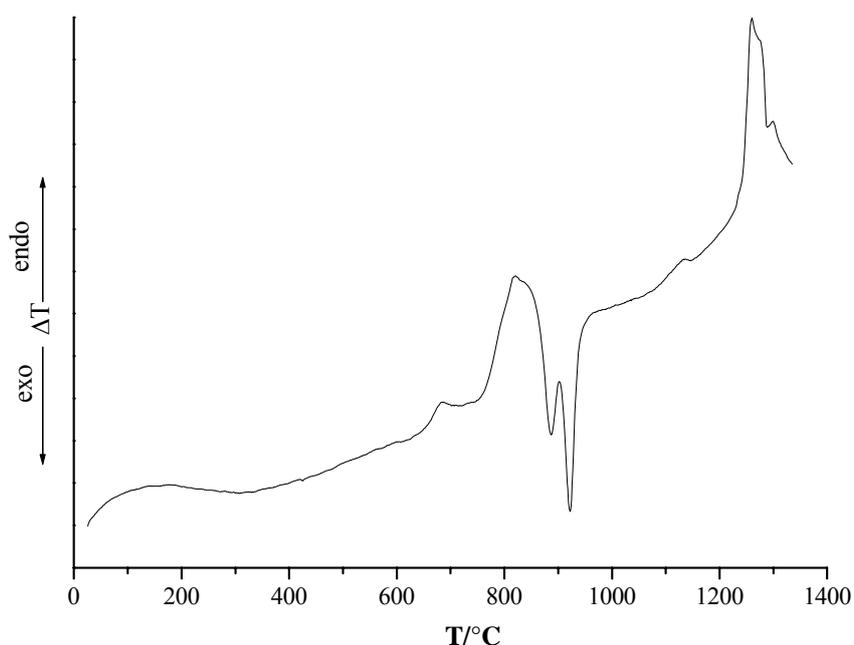


Fig.4.8 Curva DTA completa relativa al campione RKKP.

Dal termogramma di Fig.4.8, oltre agli effetti termici già discussi in precedenza, è possibile osservare la presenza di un effetto endotermico al di sopra di 1200°C dovuto alla fusione del campione. Pertanto, è possibile estrapolare una temperatura di Solidus pari a 1227°C.

Si è deciso, quindi, di sottoporre il campione a due differenti trattamenti termici. Una cristallizzazione “non isoterma” ottenuta tramite trattamento termico condotto alla velocità di riscaldamento di 10°C/min fino alla temperatura di 1050°C e una cristallizzazione “isoterma” così ottenuta:

- fusione del campione RKKP a 1400°C
- trattamento 2h a 1250°C del fuso
- tempra

I campioni così ottenuti verranno di seguito indicati rispettivamente come RKKP NIT e RKKP IT.

In Fig.4.9 sono riportati i risultati XRD dei due campioni.

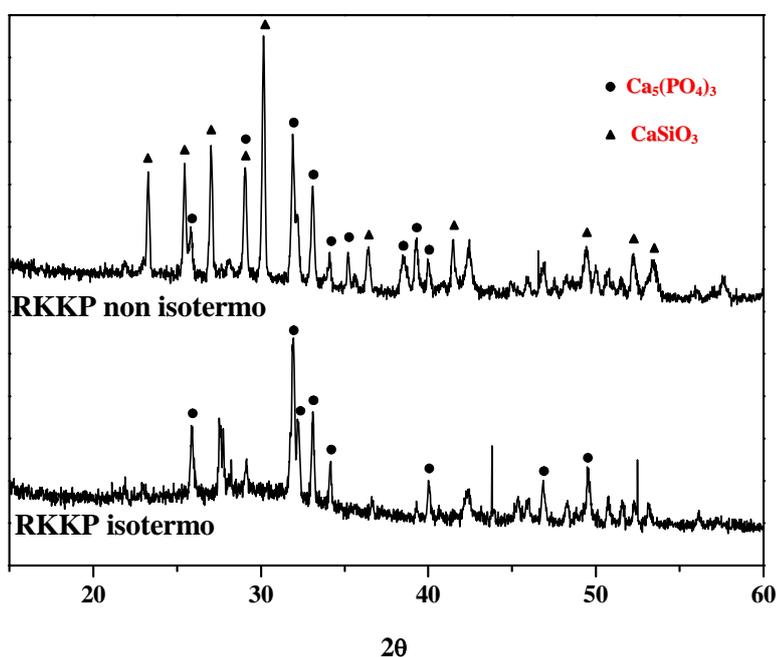
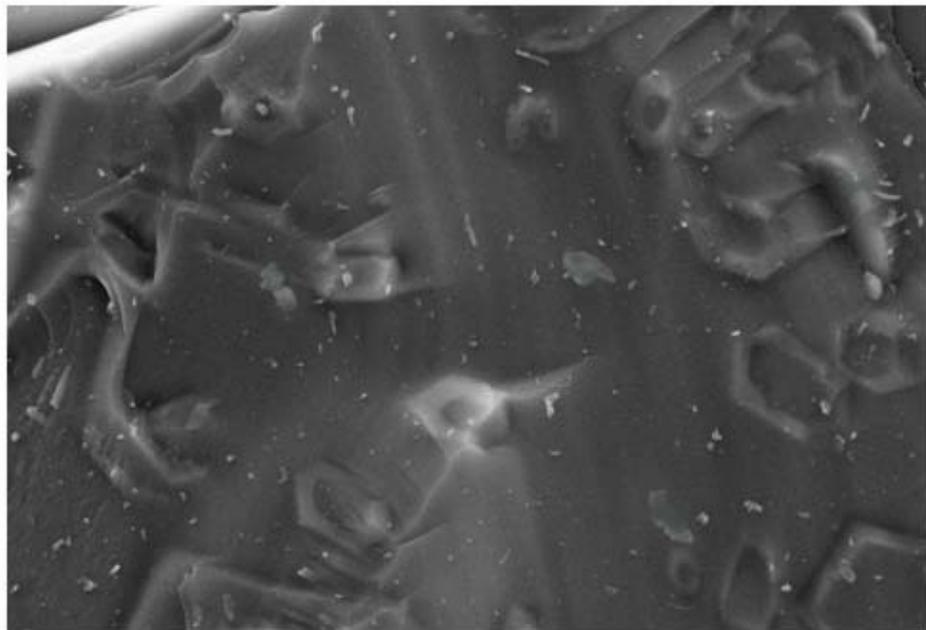


Fig.4.9 Analisi XRD: RKKP IT (2h a 1250°C) RKKP NIT (10°C/min fino 1050°C)

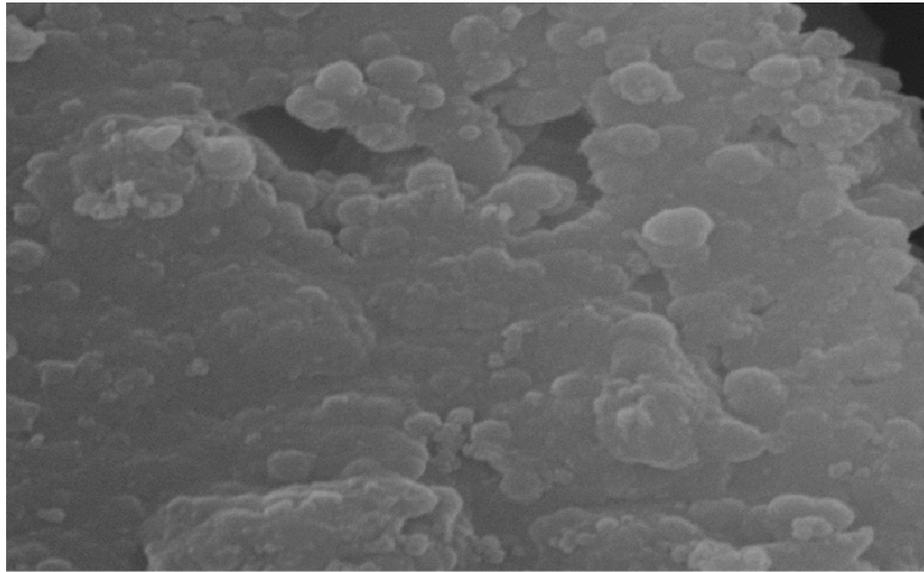
Per quanto riguarda i Raggi X relativi al campione RKKP NIT, essi mostrano la presenza dei picchi di cristallizzazione della fluorapatite e della wollastonite. Per quanto riguarda invece lo spettro relativo al campione RKKP IT è possibile notare sostanzialmente la presenza dei picchi relativi alla sola fase fosfatica.

I campioni così cristallizzati sono stati osservati mediante Microscopia Elettronica a Scansione (SEM), anche in questo caso previo attacco in una soluzione di acido fluoridrico al 5% in peso per 3 minuti.



3 μm

Fig.4.10 Micrografia SEM del campione RKKP IT dopo attacco in una soluzione di HF



—|
300 nm

Fig.4.11 Micrografia SEM del campione RKKP NIT dopo attacco in una soluzione di HF

Dalle micrografie di entrambi i campioni (Fig.4.10 e 4.11), è possibile osservare una differente microstruttura: per il campione RKKP NIT si nota la presenza di cristalli globulari relativi alla fase fosfatica e zone vuote lasciate dalla fase silicatica sciolta in HF.

La microstruttura del campione RKKP IT appare invece caratterizzata da cristalli esagonali inglobati in un'unica matrice vetrosa. I risultati ottenuti lasciano supporre una differente cristallizzazione per i due campioni: per quanto riguarda il campione RKKP NIT la cristallizzazione è preceduta da uno smescolamento in fase amorfa, mentre per quello isoterma, la cristallizzazione avviene da una sola fase [42].

4.1.4 Valutazione della Bioattività

Le proprietà bioattive sono state valutate attraverso l'utilizzo del Metodo Differenziale, lavorando con campioni ridotti in polvere di granulometria controllata (63-90 μm).

L'eventuale deposizione dello strato di idrossiapatite carbonata, a differenti tempi di immersione in SBF, è stata provata mediante l'utilizzo della tecnica di Spettroscopia Infrarossa.

In Fig.4.12 e 4.13 vengono riportati gli spettri FT-IR dei due campioni AP40 e RKKP non trattati e a differenti tempi di immersione in SBF.

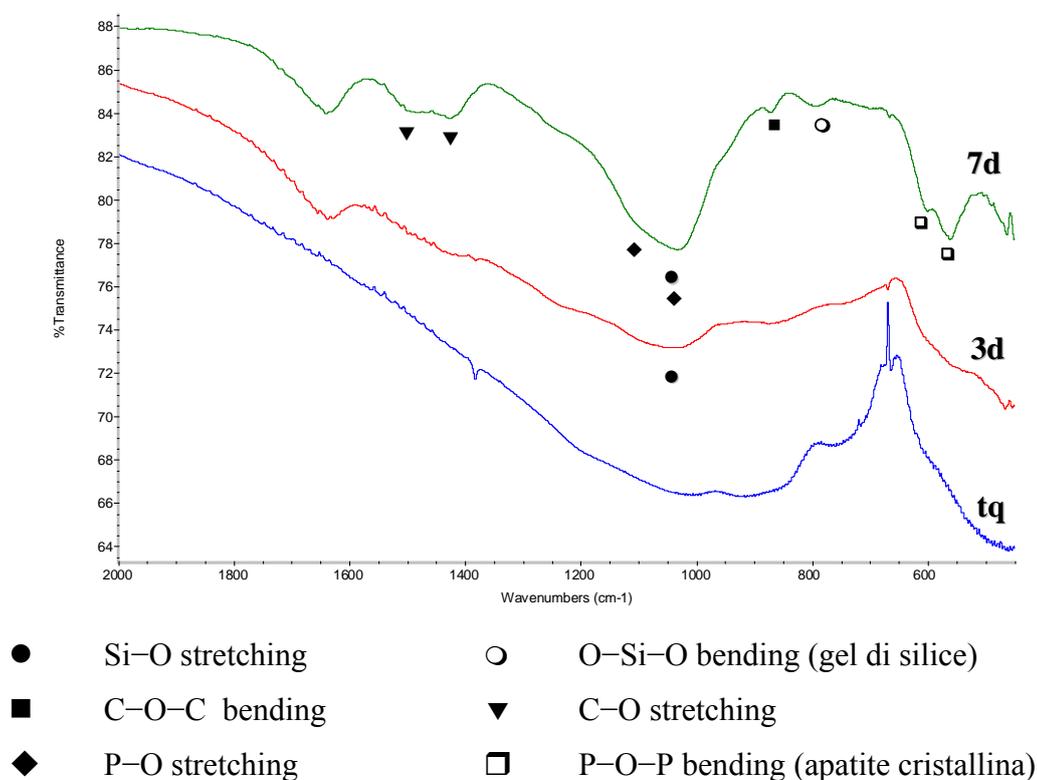
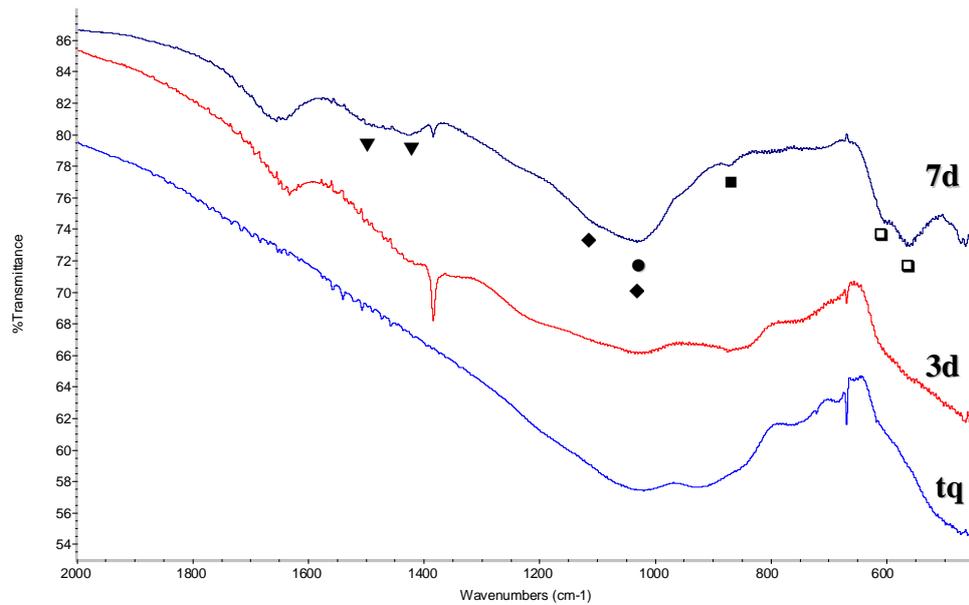


Fig.4.12 Spettri FT-IR relativi al campione AP40 non trattato e a differenti tempi di immersione in SBF



- Si-O stretching
- ▼ C-O stretching
- P-O-P bending (apatite cristallina).
- C-O-C bending
- ◆ P-O stretching

Fig.4.13 Spettri FT-IR relativi al campione RKKP non trattato e a differenti tempi di immersione in SBF

Gli spettri FT-IR dei due campioni non trattati mostrano un'ampia banda tra 800 e 1100 cm^{-1} caratteristica dei movimenti di stretching del legame Si-O. Dopo 7 giorni di immersione in SBF si osservano i seguenti risultati:

- la banda relativa allo stretching si restringe intorno a numeri d'onda 1050 cm^{-1}
- compaiono nuove bande a 560 e 600 cm^{-1} , a 900 cm^{-1} e a 1490 e 1420 cm^{-1}

Il restringimento della banda di stretching dei legami Si-O-Si è dovuto alla parziale sovrapposizione delle bande di stretching dei legame Si-O e P-O che conferma la formazione dello strato di idrossiapatite carbonata.

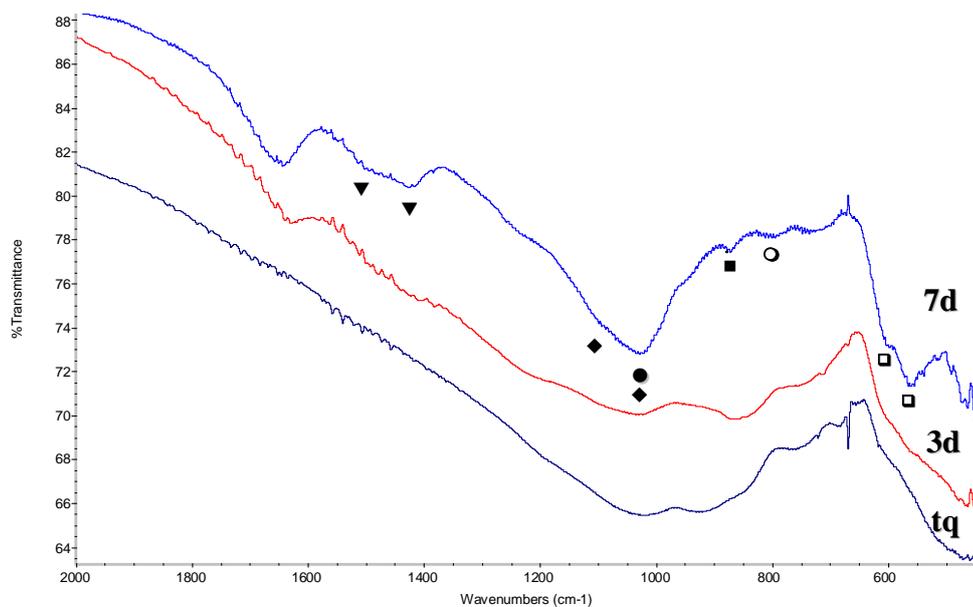
Le bande a 560 e 600 cm^{-1} sono caratteristiche dell'apatite cristallina, la presenza della banda a 900 cm^{-1} , relativa al bending del legame C-O-C del gruppo

carbonato CO_3^{2-} , e delle due a bande a 1490 e 1420 cm^{-1} corrispondenti ai movimenti di stretching dei legami C-O, sono indice del fatto che l'apatite è carbonata [43,44].

Ciò conferma la bioattività dei campioni, AP40 e RKKP, mostrando per entrambi un'evoluzione nel tempo molto simile: sette giorni di immersione in SBF sono sufficienti a far depositare, sulla superficie, uno strato di carbonatoidrossiapatite.

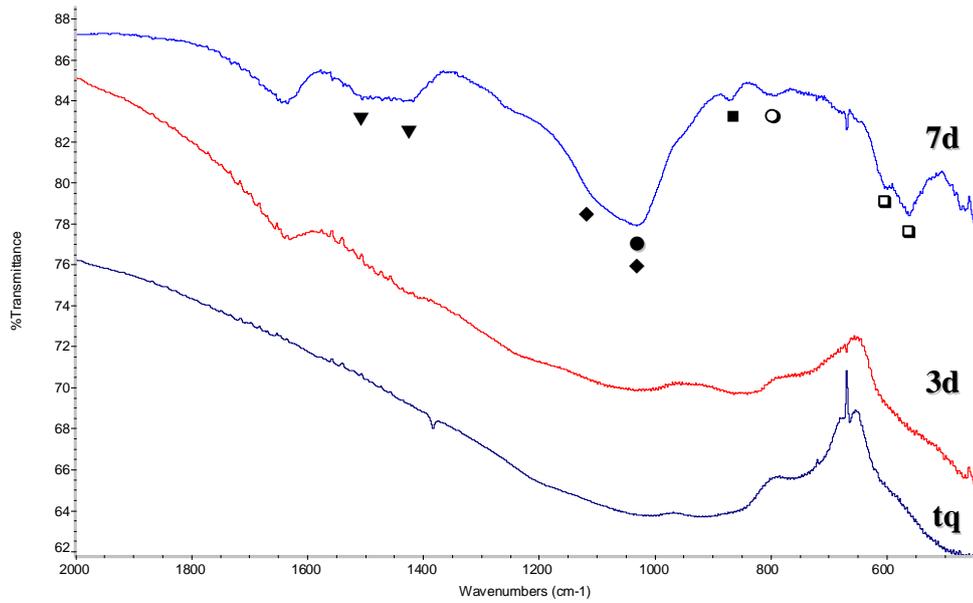
A questo punto, per valutare se la diversa microstruttura, ottenuta a seguito dei trattamenti nell'intervallo di transizione vetrosa, influenza la risposta bioattiva, anche i campioni trattati 2h a 710°C sono stati trattati in SBF.

In Fig.4.14 e 4.15 vengono riportati i risultati ottenuti dalla Spettroscopia Infrarossa per i campioni tal quale e per quelli trattati 2h a 710°C e poi immersi in SBF a differenti tempi.



- | | | | |
|---|-----------------|---|--------------------------------------|
| ● | Si-O stretching | ○ | O-Si-O bending (gel di silice) |
| ■ | C-O-C bending | ▼ | C-O stretching |
| ◆ | P-O stretching | □ | P-O-P bending (apatite cristallina). |

Fig.4.14 Spettri FT-IR relativi al campione RKKP tq e trattato 2h a 710°C dopo 3 e 7 d in SBF

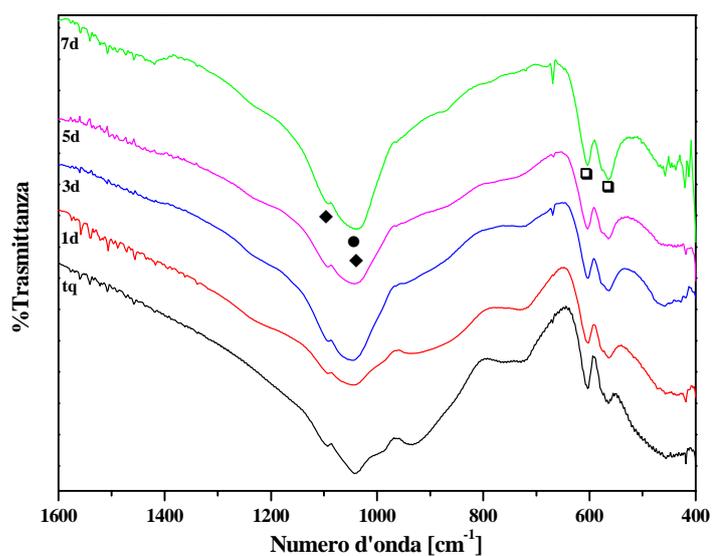


- | | | | |
|---|-----------------|---|-------------------------------------|
| ● | Si-O stretching | ○ | O-Si-O bending (gel di silice) |
| ■ | C-O-C bending | ▼ | C-O stretching |
| ◆ | P-O stretching | □ | P-O-P bending (apatite cristallina) |

Fig.4.15 Spettri FT-IR relativi al campione AP40 tq e trattato 2h a 710°C dopo 3 e 7 d in SBF

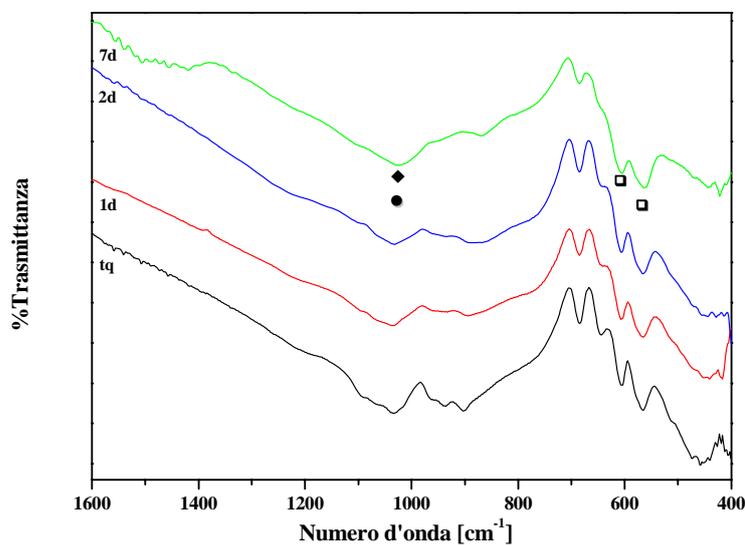
Anche in questo caso si osserva una buona risposta bioattiva per entrambi i vetri e, inoltre, le modifiche strutturali indotte nei campioni tramite trattamento termico nell'intervallo di transizione vetrosa non comportano modifiche significative nella bioattività.

Infine è stata valutata la risposta bioattiva per i campioni RKKP IT e RKKP NIT. In Fig.4.16 e 4.17 sono riportati i risultati FT-IR ottenuti per i campioni RKKP IT e RKKP NIT tal quali e dopo diversi giorni di immersione in SBF.



- Si-O stretching
- ◆ P-O stretching
- P-O-P bending (apatite cristallina).

Fig.4.16 Spettri FT-IR relativi al campione RKKP IT tq e a differenti tempi di immersione in SBF



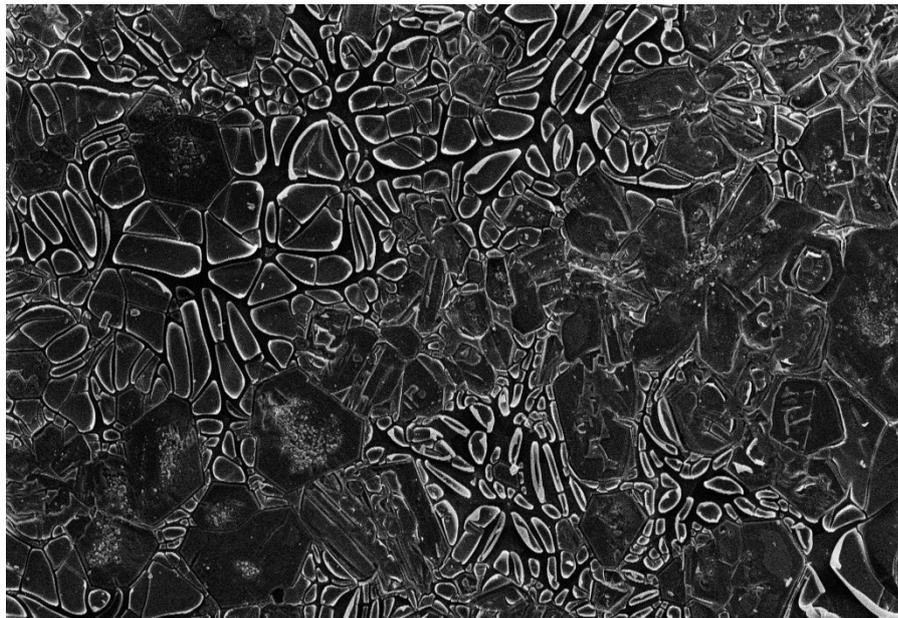
- Si-O stretching
- ◆ P-O stretching
- P-O-P bending (apatite cristallina).

Fig.4.17 Spettri FT-IR relativi al campione RKKP NIT tq e a differenti tempi di immersione in SBF

Per i due campioni è possibile notare una differente risposta a seguito del trattamento in SBF. In particolare, le bande relative ai movimenti del gruppo PO_4 risultano più intense per il campione RKKP IT rispetto a quello NIT.

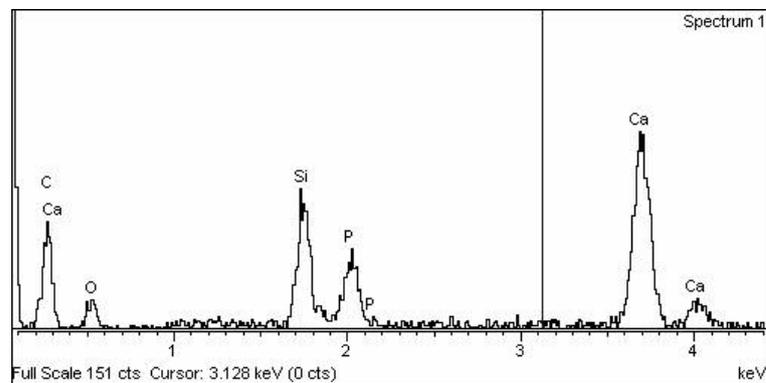
Pertanto, i differenti trattamenti termici effettuati per la cristallizzazione dei campioni, ne influenzano la risposta bioattiva.

I risultati ottenuti tramite Spettroscopia Infrarossa sono confermati dalle analisi SEM e EDS effettuate sui due campioni RKKP IT e RKKP NIT dopo 3 giorni di immersione in SBF (Fig.4.18 e 4.19).



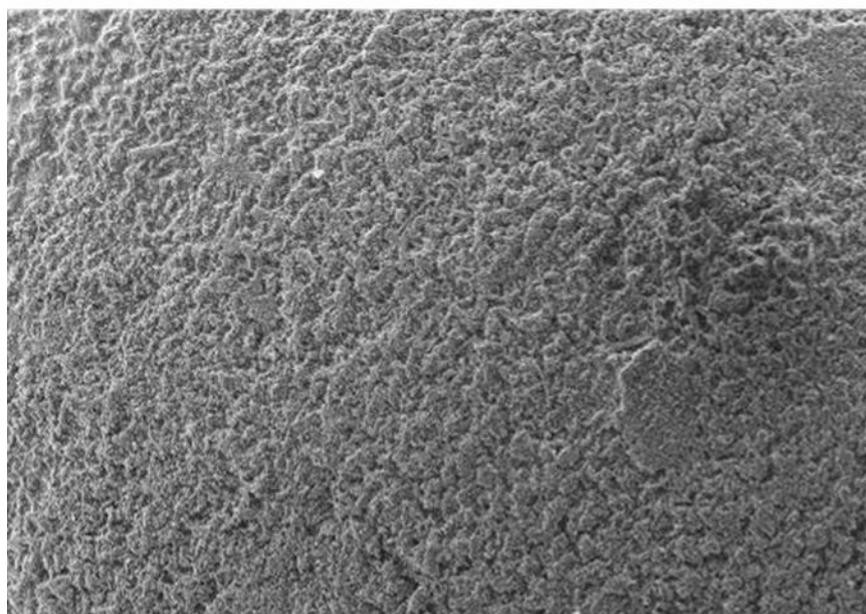
100 μm

(a)



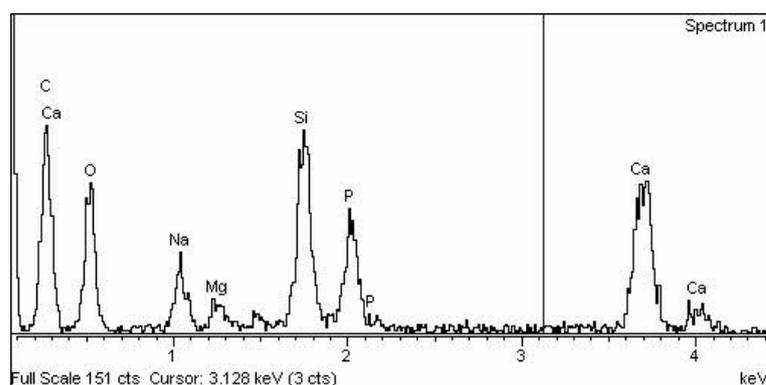
(b)

Fig.4.18 Micrografia SEM (a) e spettro EDS (b) relativi al campione RKKP IT dopo 3 giorni di immersione in SBF



100 μm

(a)



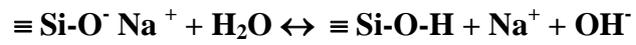
(b)

Fig.4.19 Micrografia SEM (a) e spettro EDS (b) relativi al campione RKKP NIT dopo 3 giorni di immersione in SBF

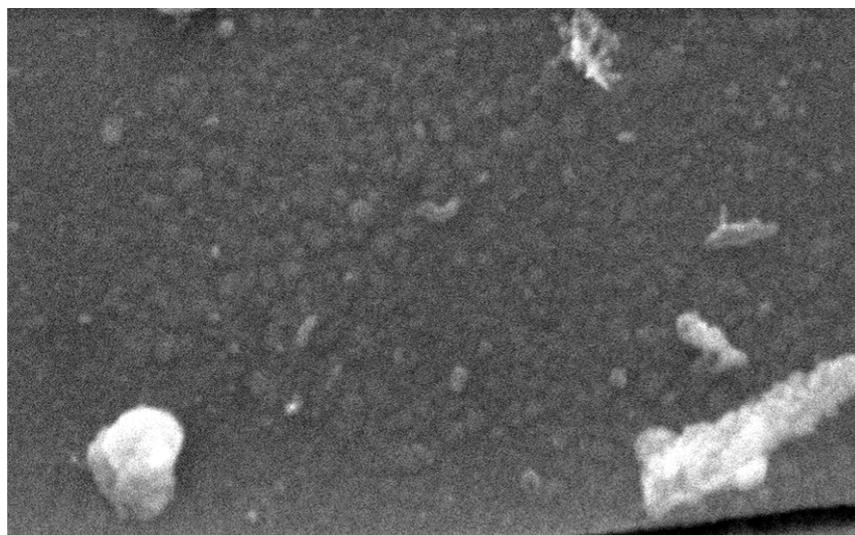
Come si evince dalle micrografie sopra riportate, dopo soli 3 giorni di immersione in SBF la superficie dei due campioni risulta molto differente.

Per quanto riguarda il campione isoterma è possibile osservare una superficie completamente reagita, mentre per il campione non isoterma la superficie appare solo parzialmente reagita, ne è conferma la presenza nello spettro EDS del picco relativo al sodio, completamente assente per il campione isoterma. Il sodio, infatti, dovrebbe essere uno tra i primi elementi ad abbandonare la superficie dei

campioni che reagiscono a contatto con SBF, come mostrato dal I stadio del meccanismo di formazione dell'idrossiapatite [17]:

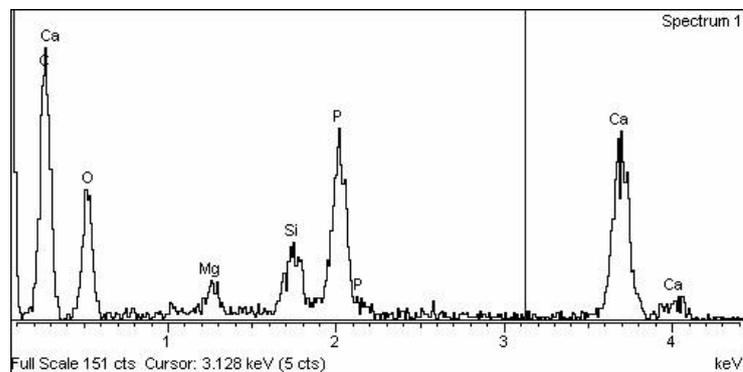


Ad ingrandimenti maggiori, Fig.4.20, inoltre, si nota sulla superficie del campione RKKP IT un ricoprimento uniforme di cristalli globulari, l'analisi EDS conferma che essi sono cristalli di HCA.



1 μm

(a)



(b)

Fig.4.20 Micrografia SEM (a) e spettro EDS (b) relativi al campione RKKP IT dopo 3 giorni di immersione in SBF

Per quanto riguarda il campione RKKP NIT, Fig.4.21, è possibile invece notare uno strato superficiale bifasico, costituito da cristalli globulari e da cristalli prismatici.

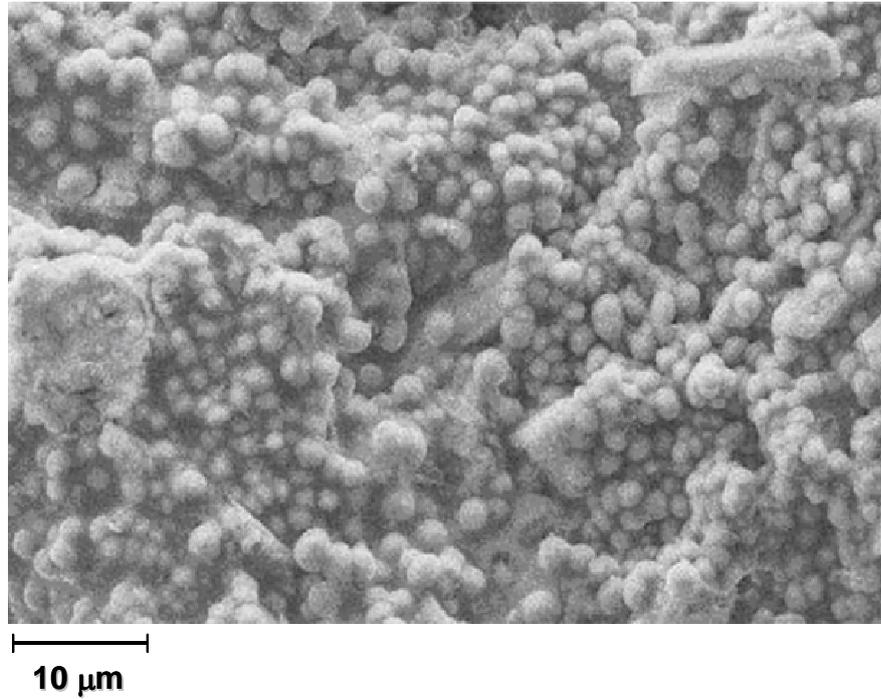
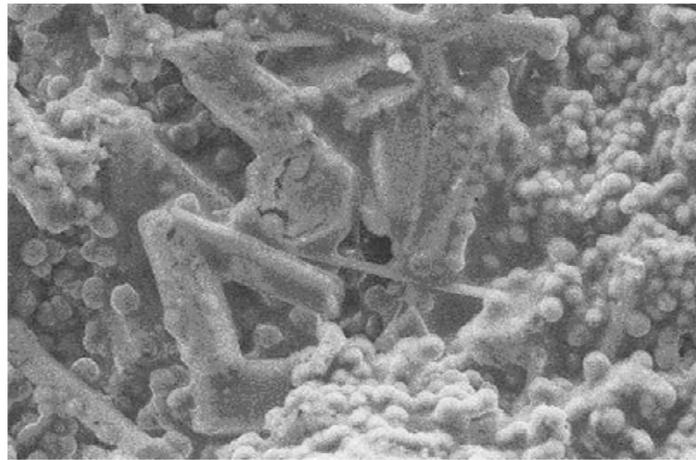


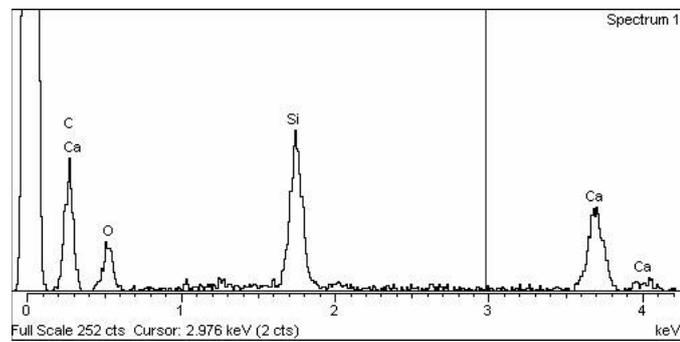
Fig.4.21 Micrografia SEM relativa al campione RKKP NIT dopo 3 giorni di immersione in SBF

Dall'analisi EDS effettuata su entrambe le fasi e riportata di seguito, Fig.4.22 e 4.23, si evince la natura silicatica dei cristalli prismatici, che non hanno reagito a contatto con SBF, e la natura fosfatica di quelli globulari nei quali risulta ancora presente il sodio.



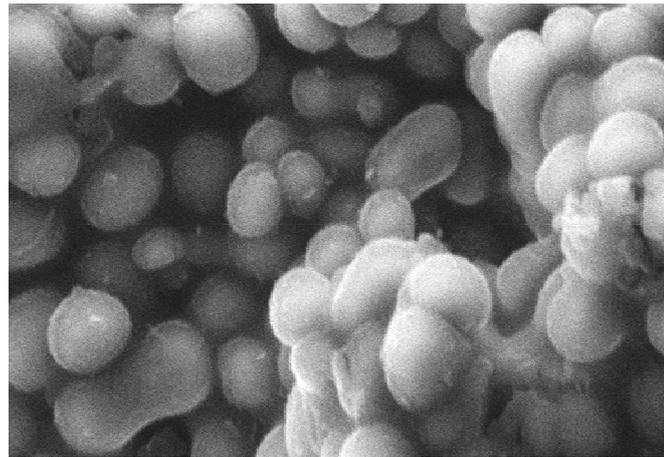
10 μm

(a)



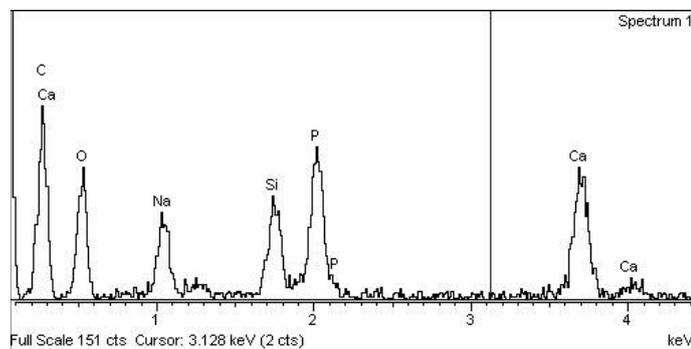
(b)

Fig.4.22 Micrografia SEM (a) e spettro EDS (b) relativi al campione RKKP NIT dopo 3 giorni di immersione in SBF



1 μm

(a)



(b)

Fig.4.23 Micrografia SEM (a) e spettro EDS (b) relativi al campione RKKP NIT dopo 3 giorni di immersione in SBF

I risultati ottenuti, pertanto, mostrano un aumento della risposta bioattiva nel campione RKKP cristallizzato in modo isoterma. Tali risultati possono essere spiegati alla luce proprio del differente trattamento termico realizzato per la cristallizzazione dei campioni.

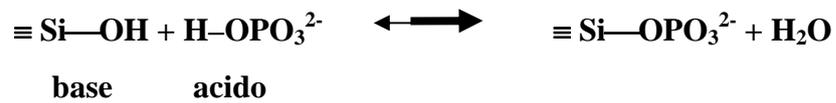
Quando il vetro RKKP viene fatto cristallizzare in modo isoterma, l'unica fase cristallina formatasi è quella fosfatica che allontana dalla residua fase amorfa gruppi PO_4 .

La giustificazione dell'aumento di bioattività deriva da due fattori:

- Allontanamento di gruppi PO_4 dalla matrice silicatica amorfa a seguito della cristallizzazione come fluoroapatite.

- Aumento del rapporto Na₂O-CaO, nella fase silicatica amorfa, dovuto alla segregazione preferenziale del calcio nella fase fosfatica cristallina.

Infatti, l'allontanamento dei gruppi PO₄ determina una riduzione dell'acidità della fase amorfa silicatica che sposta verso destra l'equilibrio della reazione nel IV stadio del meccanismo di formazione di HCA:



Per quanto riguarda la rimozione selettiva di ioni calcio, essa determina una riduzione della durabilità della matrice amorfa silicatica che risulta pertanto più reattiva sia nella reazione di lisciviazione che in quella di attacco ai ponti silossanici (primi due stadi del meccanismo di formazione di HCA).

4.1.5 Valutazione della Bioattività del Vetro 2.5CaO·2SiO₂ in un Flusso Stazionario di SBF

Le prove di bioattività possono essere condotte per semplice immersione dei campioni nella soluzione di SBF con periodico ricambio della stessa (Metodo Differenziale), oppure per immersione degli stessi in condizioni di flusso stazionario, realizzato utilizzando una pompa peristaltica (Metodo Dinamico in flusso stazionario).

Per confrontare le due procedure uno stesso campione vetroso 2.5CaO·2SiO₂ di nota bioattività, ottenuto per fusione e tempra, è stato sottoposto ad entrambi i metodi.

4.1.6 Valutazione della Bioattività del Campione 2.5CaO·2SiO₂ trattato con il Metodo Differenziale

Lo spettro FT-IR del vetro di composizione 2.5CaO·2SiO₂ non trattato, riportato in Fig.4.24, è caratterizzato da un'ampia banda tra 800 e 1100 cm⁻¹ caratteristica degli stiramenti dei legami Si-O (stretching) e di una banda meno ampia relativa alla deformazione degli angoli del legame Si-O-Si (bending) intorno a 470 cm⁻¹.

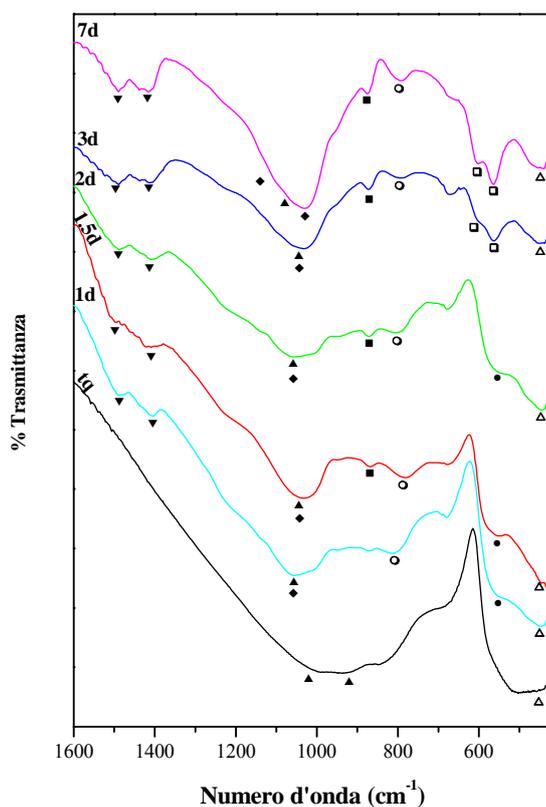
Dopo 1.5 giorni di immersione si osservano già delle importanti modifiche: la banda relativa allo stretching si restringe intorno a numeri d'onda 1050 cm⁻¹; compare una banda a 800 cm⁻¹, caratteristica del gel di silice; appare una nuova banda di assorbimento a 590 cm⁻¹ relativa al bending del gruppo PO₄.

Dopo tre giorni, la banda a 590 cm⁻¹ si sdoppia in due bande (splitting) a 560 e 600 cm⁻¹ caratteristiche dell'apatite cristallina; contemporaneamente compare la banda a 900 cm⁻¹ relativa al bending del legame C-O-C del gruppo carbonato CO₃⁻² e le bande a 1490 e 1420 cm⁻¹ corrispondenti ai movimenti di stretching dei legami C-O per cui l'apatite che si forma sulla superficie del vetro risulta carbonata.

Si nota, inoltre, una riduzione della banda corrispondente al gel di silice indice che quest'ultimo è stato ricoperto. Ciò è in accordo con il meccanismo di formazione dell'idrossiapatite, secondo cui quest'ultima nuclea e si accresce sullo strato di gel di silice [43,44]. La banda di stretching nell'intorno di 1050 cm⁻¹, diviene più pronunciata e si sposta lievemente verso numeri d'onda più bassi (1030 cm⁻¹). Ciò è dovuto alla parziale sovrapposizione delle bande di stretching

dei legame Si-O e P-O e, pertanto, conferma la formazione dello strato di idrossiapatite carbonata.

Tutti questi effetti risultano più marcati nello spettro FT-IR relativo al campione immerso per 7 giorni in SBF.

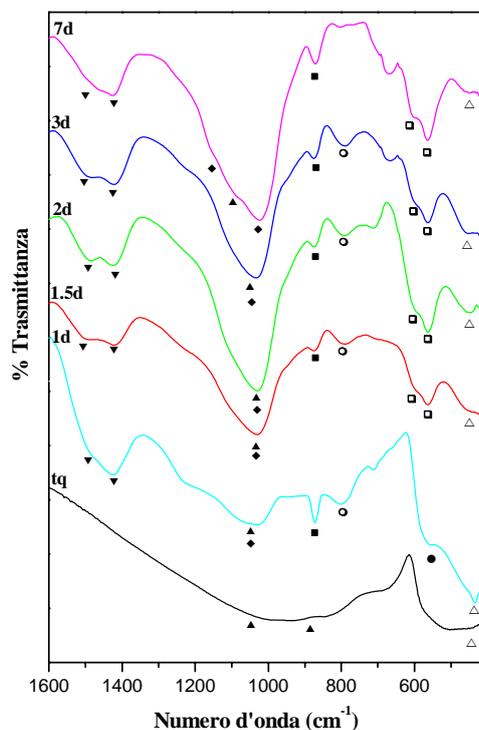


- | | | | |
|---|------------------------|---|--------------------------------------|
| ▲ | Si-O stretching | ○ | O-Si-O bending (gel di silice) |
| △ | Si-O-Si bending | ■ | C-O-C bending |
| ▼ | C-O stretching | ◆ | P-O stretching |
| ● | P-O-P bending (amorfo) | □ | P-O-P bending (apatite cristallina). |

Fig.4.24 Spettri FT-IR del vetro di composizione $2.5CaO \cdot 2SiO_2$ a differenti tempi di immersione in Metodo Differenziale

4.1.7 Valutazione della Bioattività del Campione $2.5\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ trattato con il Metodo Dinamico

Nella Fig.4.25 sono riportati gli spettri FT-IR relativi ad un campione sottoposto a trattamento col Metodo Dinamico, ad una portata di 6 ml/h. L'evoluzione degli spettri nel tempo è analoga ai precedenti. Tuttavia, la cinetica di formazione dello strato di idrossiapatite è più rapida, in quanto dopo 1 giorno di immersione in SBF la banda a 800 cm^{-1} , corrispondente al gel di silice, è più pronunciata rispetto al campione trattato con il Metodo Differenziale. Inoltre dopo 1.5 giorni di trattamento si può già osservare la comparsa della doppia banda (560 e 600 cm^{-1}) caratteristica del fosfato cristallino, che, in condizioni differenziali, risulta evidente solo dopo tre giorni.

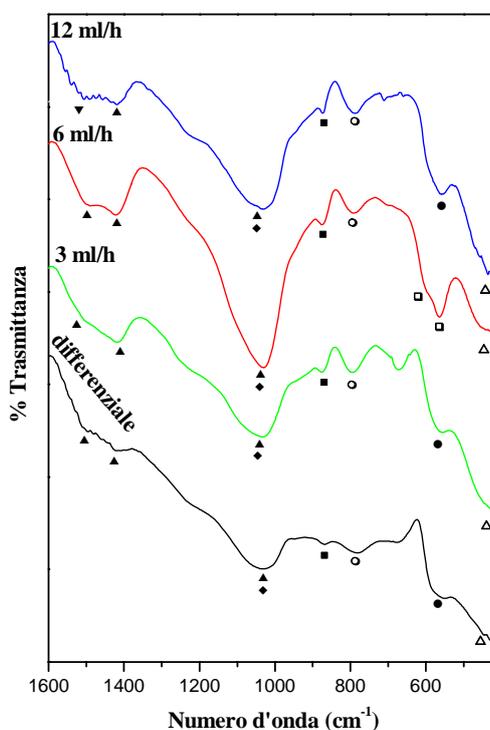


- | | | | |
|---|------------------------|---|--------------------------------------|
| ▲ | Si-O stretching | ○ | O-Si-O bending (gel di silice) |
| △ | Si-O-Si bending | ■ | C-O-C bending |
| ▼ | C-O stretching | ◆ | P-O stretching |
| ● | P-O-P bending (amorfo) | ◻ | P-O-P bending (apatite cristallina). |

Fig.4.25 Spettri FT-IR del vetro $2.5\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ in Metodo Dinamico, ad un flusso di 6 ml/h

Per valutare l'influenza della portata sulla formazione dello strato di idrossicarbonatoapatite i campioni sono stati sottoposti al Metodo Dinamico a differenti valori di portata.

In Fig.4.26 sono riportati gli spettri FT-IR relativi a 1.5 giorni di trattamento in SBF a differenti valori di portata. Tutti evidenziano la formazione dell'apatite. In particolare, per lo spettro del campione corrispondente ad una portata di 6 ml/h, si può già osservare la comparsa della doppia banda, a 560 cm^{-1} e 600 cm^{-1} , relativa alla formazione dell'apatite cristallina. Anche le bande a 1030 cm^{-1} corrispondenti ai movimenti di stretching del legame P-O e le bande a $1490, 1420\text{ cm}^{-1}$ corrispondenti ai legami C-O e CO_3^{2-} sono più pronunciate nello spettro del campione trattato con una portata di 6 ml/h.

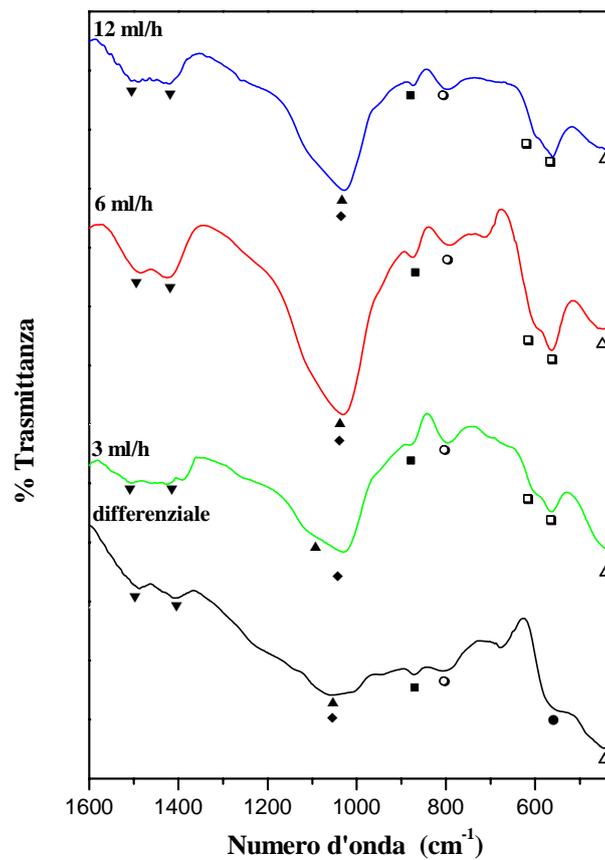


- | | | | |
|---|------------------------|---|--------------------------------------|
| ▲ | Si-O stretching | ○ | O-Si-O bending (gel di silice) |
| △ | Si-O-Si bending | ■ | C-O-C bending |
| ▼ | C-O stretching | ◆ | P-O stretching |
| ● | P-O-P bending (amorfo) | □ | P-O-P bending (apatite cristallina). |

Fig.4.26 Spettri FT-IR del vetro $2.5\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ dopo 1.5 giorni di immersione in Metodo Dinamico

In Fig.4.27 sono riportati gli spettri FT-IR relativi a 2 giorni di trattamento in SBF.

Lo spettro del campione sottoposto al Metodo Differenziale è l'unico a non mostrare la doppia banda caratteristica dell'apatite cristallina. Per osservare la sua comparsa anche nel campione trattato con Metodo Differenziale sono necessari 3 giorni di trattamento, come si può osservare in Fig. 4.28.



- | | | | |
|---|------------------------|---|--------------------------------------|
| ▲ | Si-O stretching | ○ | O-Si-O bending (gel di silice) |
| △ | Si-O-Si bending | ■ | C-O-C bending |
| ▼ | C-O stretching | ◆ | P-O stretching |
| ● | P-O-P bending (amorfo) | □ | P-O-P bending (apatite cristallina). |

Fig.4.27 Spettri FT-IR del vetro $2.5\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ dopo 2 giorni di immersione in Metodo Dinamico

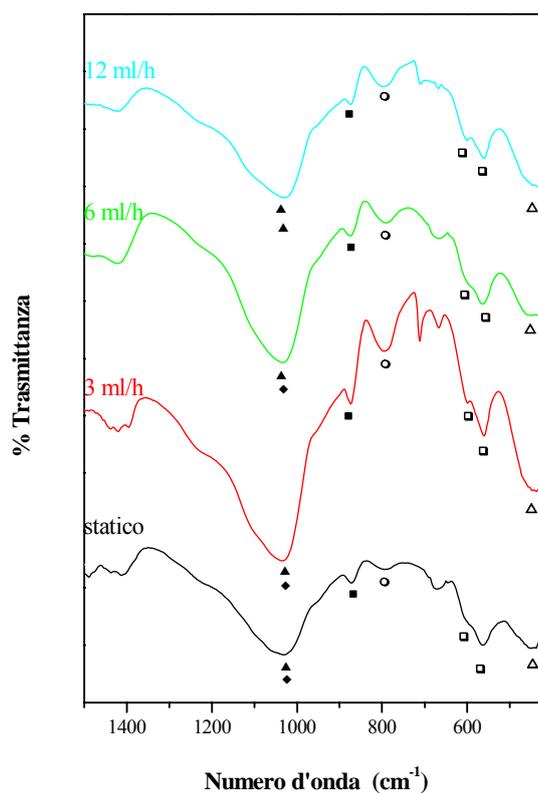
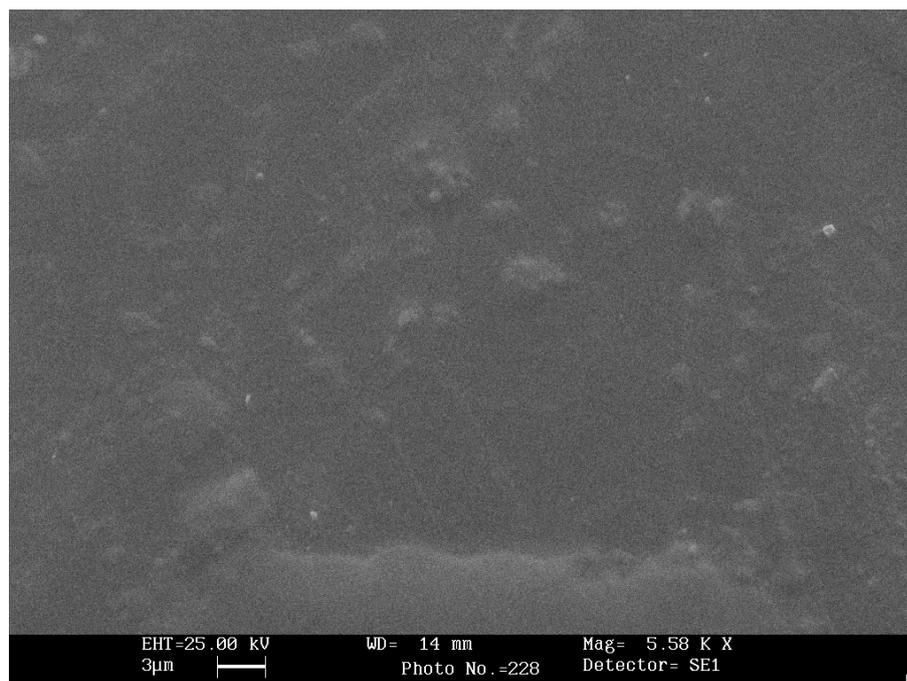
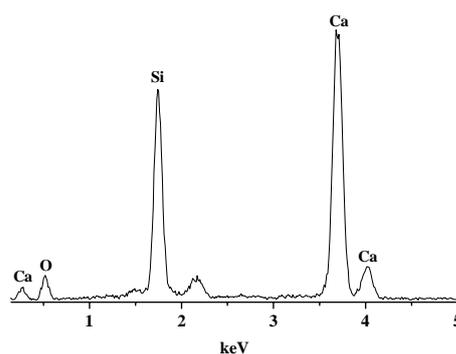


Fig. 4.28 Spettri FT-IR del vetro $2.5\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ dopo 3 giorni di immersione

Per confermare i risultati ottenuti con la Spettroscopia Infrarossa, i campioni trattati in SBF a diversi tempi, sono stati analizzati anche in Microscopia Elettronica a Scansione SEM e Analisi Elementale EDS. Nella Fig.4.29 sono riportati rispettivamente i risultati SEM ed EDS relativi al campione $2.5\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ non trattato.



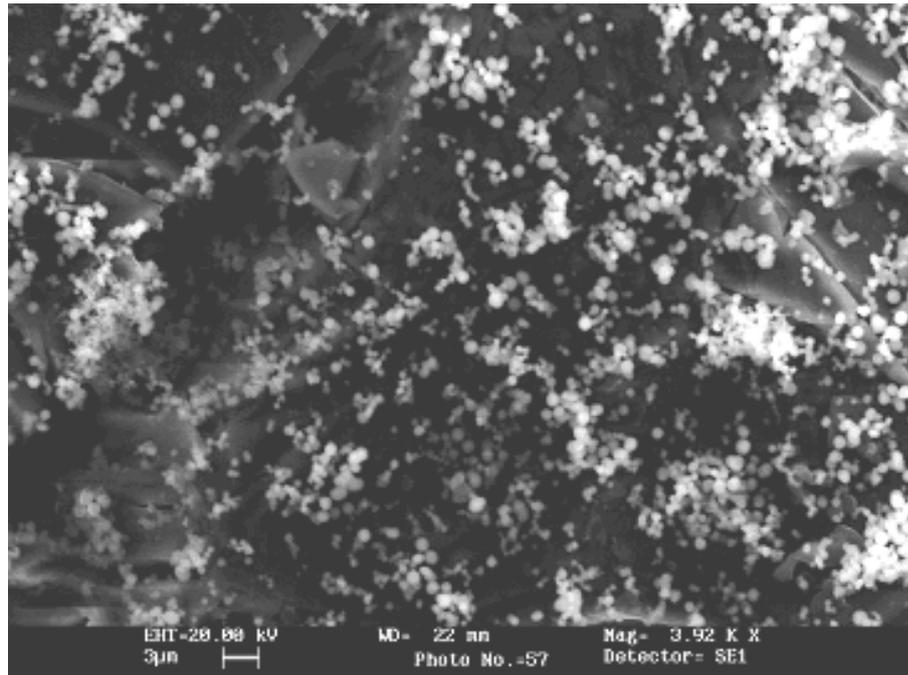
(a)



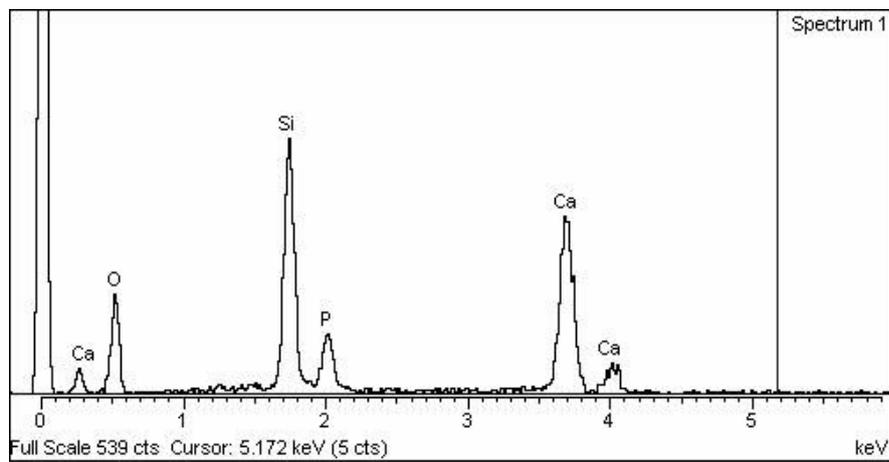
(b)

Fig.4.29 Micrografia SEM (a) e Analisi EDS (b) del vetro $2.5\text{CaO}.2\text{SiO}_2$ non trattato

Nelle seguenti micrografie vengono riportati i risultati ottenuti per i campioni trattati 2 giorni in SBF rispettivamente con il Metodo Differenziale e con il Metodo Dinamico per valori di portata pari a 3, 6, 12 ml/h.

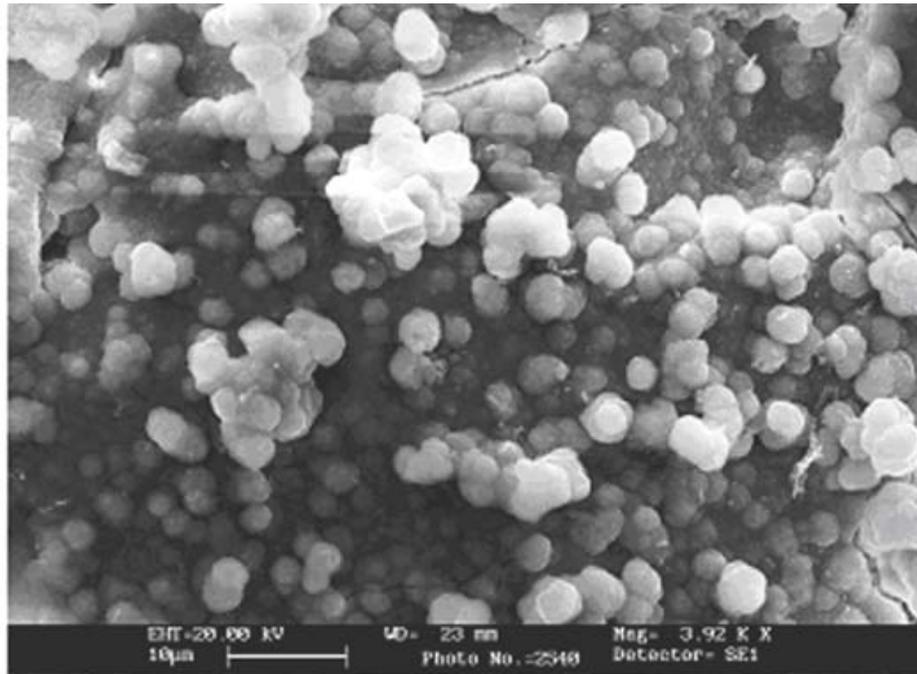


(a)

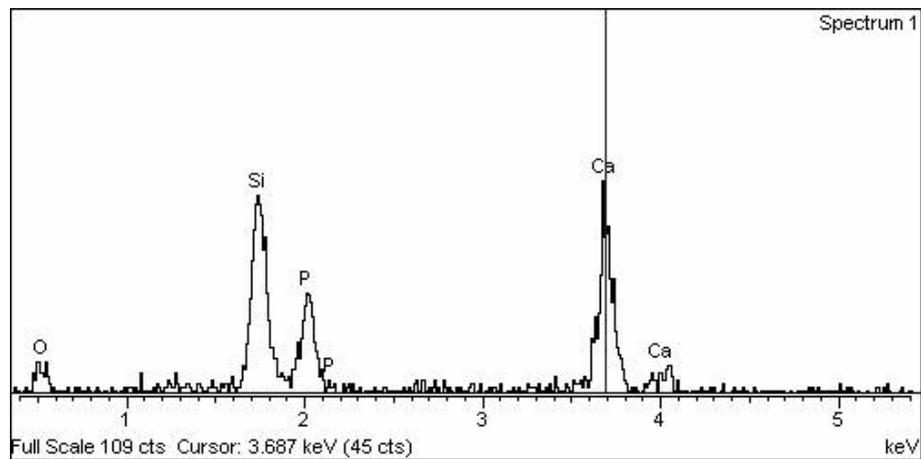


(b)

Fig. 4.30 Micrografia SEM (a) e Analisi EDS (b) del vetro $2.5\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ dopo due giorni di immersione in SBF in Metodo Differenziale

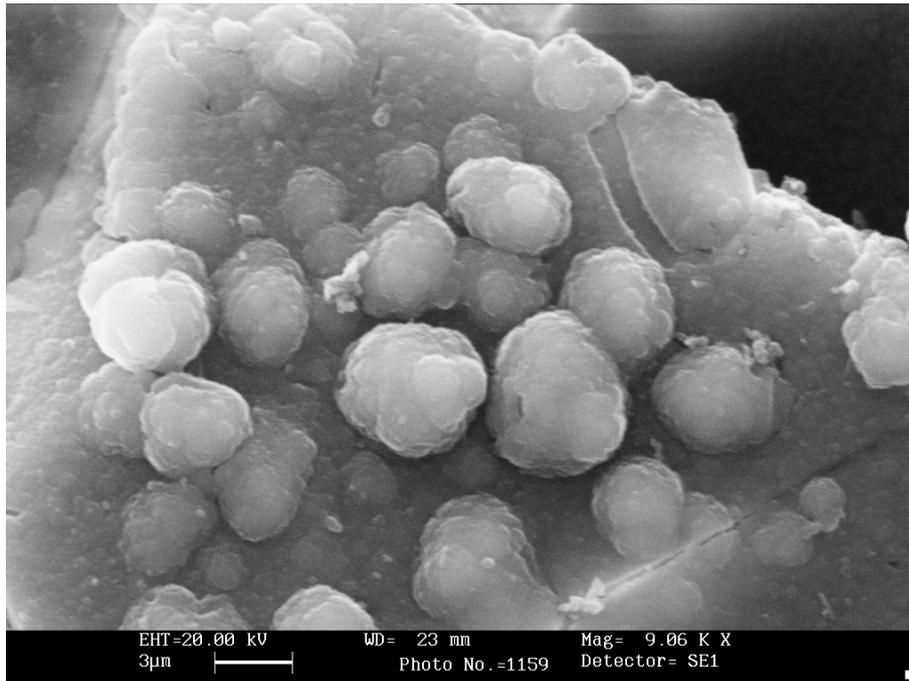


(a)

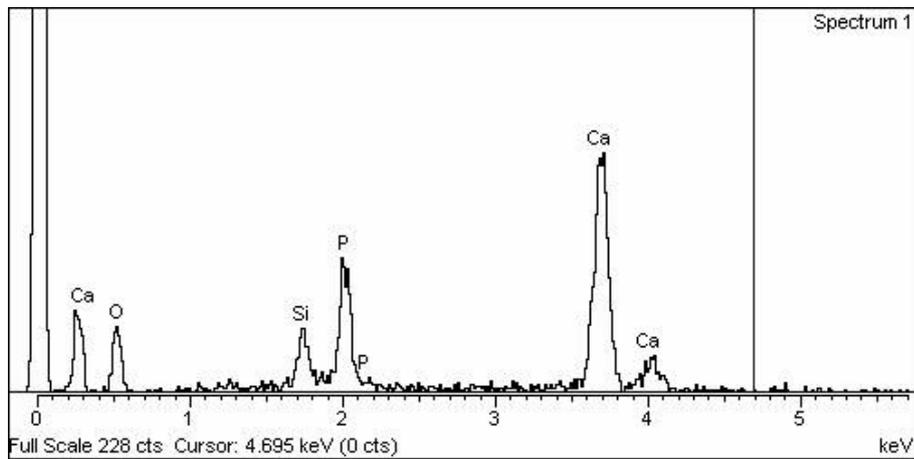


(b)

Fig.4.31 Micrografia SEM (a) e Analisi EDS (b) del vetro $2.5\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ dopo 2 giorni di immersione in SBF in Metodo Dinamico, ad una portata pari a 3ml/h.

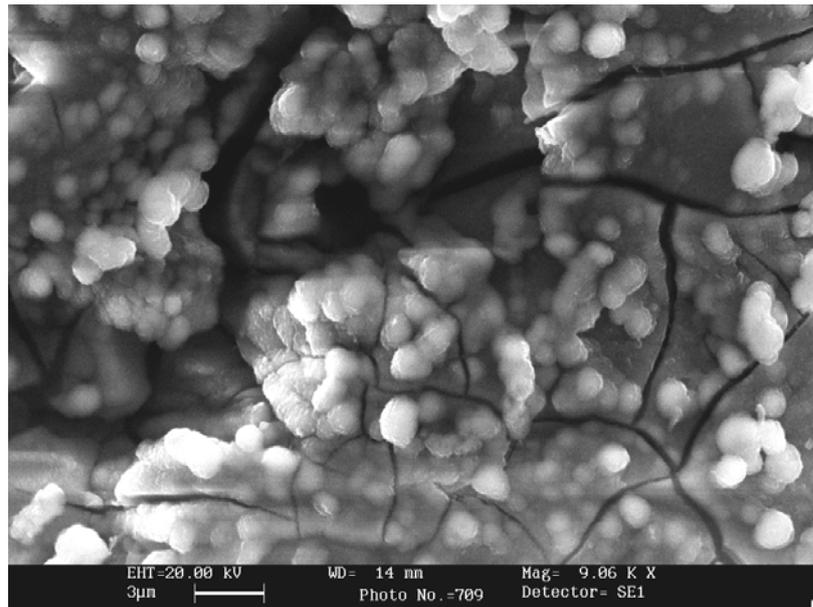


(a)

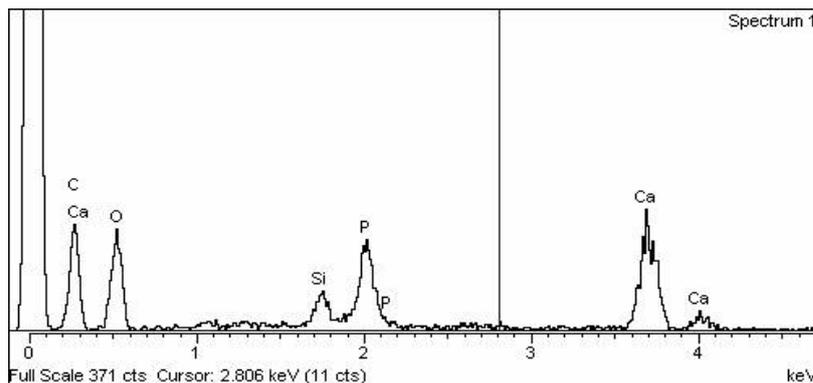


(b)

Fig.4.32 Micrografia SEM (a) e Analisi EDS (b) del vetro $2.5CaO.2SiO_2$ dopo 2 giorni di immersione in SBF in Metodo Dinamico, ad una portata di 6 ml/h.



(a)



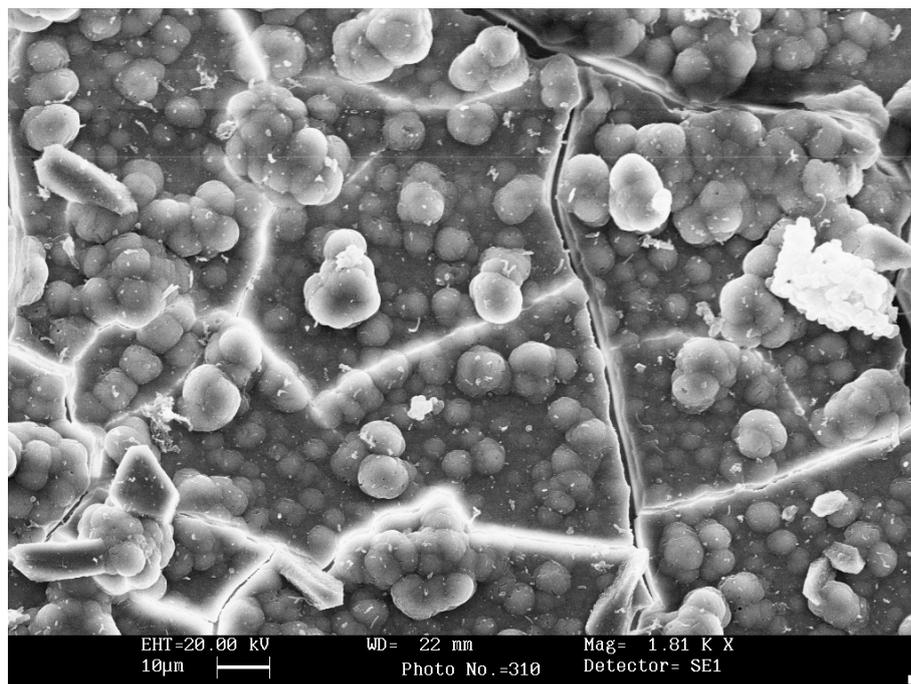
(b)

Fig.4.33 Micrografia SEM (a) e Analisi EDS (b) del vetro $2.5CaO.2SiO_2$ dopo 2 giorni di immersione in SBF in Metodo Dinamico, ad una portata di 12 ml/h.

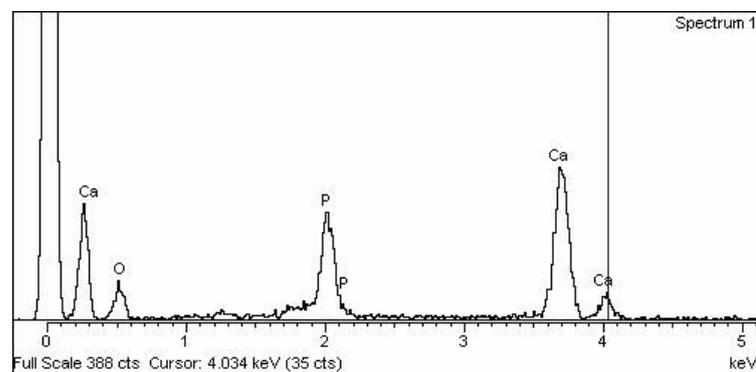
Dopo il trattamento in SBF, sulla superficie dei campioni sono visibili cristalli aventi forma globulare tipica dell'idrossiapatite. I risultati EDS, riportati per ciascun campione in Fig.4.30, 4.31, 4.32 e 4.33 (b), mostrano la presenza dei picchi relativi al calcio e al fosforo a conferma della natura dei cristalli globulari, di HCA, sia per i campioni trattati con il Metodo Dinamico che per il Metodo Differenziale. In quest'ultimo caso però, Fig.4.30, la superficie è solo in piccola parte ricoperta da cristalli di idrossiapatite, ne è conferma il picco ancora molto intenso del Si nello spettro EDS. Al contrario, una deposizione uniforme di

cristalli globulari sulle superfici dei campioni può essere osservata per tutti i campioni trattati in Metodo Dinamico (Fig.4.31, 4.32 e 4.33). Nel caso, in particolare, di portate pari a 6 e 12ml/h gli spettri EDS mostrano picchi molto intensi per il calcio e il fosforo.

Infine, in Fig.4.34, vengono riportati i risultati SEM e EDS relativi al campione trattato in Metodo Differenziale per un tempo di immersione in SBF pari a 7 giorni. In questo caso la superficie del campione è uniformemente ricoperta di cristalli globulari e il rapporto Ca/P pari a 1.75 conferma che essi sono di HCA.



(a)



(b)

Fig.4.34 Micrografia SEM (a) e Analisi EDS (b) del vetro $2.5CaO.2SiO_2$ dopo 7 giorni di immersione in SBF in Metodo Differenziale.

I risultati ottenuti mostrano che nel caso del Metodo Dinamico occorrono tempi minori affinché il campione risulti uniformemente ricoperto di uno strato di HCA. Tale risultato può essere spiegato considerando l'effetto che il continuo ricambio di soluzione ha sulla cinetica degli stadi del meccanismo di formazione dell'idrossiapatite.

Tale ricambio continuo fa sì che il primo stadio (lisciviazione) sia governato da un regime convettivo forzato, pertanto all'aumentare della portata aumenta il coefficiente di scambio di materia e conseguentemente la velocità della reazione [46].

L'aumento della portata ha invece due effetti contrastanti sul secondo stadio (attacco ai ponti silossanici). Da un lato, infatti, favorisce lo scambio di materia all'interfaccia, che può portare nel III stadio alla formazione di uno strato di gel di silice in tempi minori rispetto al Metodo Differenziale, dall'altro il continuo ricambio di soluzione tende a far mantenere il valore del pH della soluzione prossimo alla neutralità [47,48] e questo sfavorisce la seconda reazione che avviene per valori di pH prossimi a 10.

Il terzo stadio del meccanismo di formazione di HCA è sfavorito da un aumento di portata, infatti, l'allontanamento maggiore di silice solubile ostacola la reazione di condensazione e la riprecipitazione di SiO_2 sulla superficie del campione.

Infine, per quanto riguarda il quarto stadio, l'efficienza della reazione dipende dalla concentrazione di ioni Ca^{2+} e PO_4^{3-} . Un continuo ricambio di soluzione potrebbe mantenere costante la concentrazione di ioni PO_4^{3-} al suo valore massimo corrispondente a quello del SBF.

Per quanto riguarda gli ioni calcio bisogna considerare che essi sono presenti nella composizione ionica del SBF e vengono anche prodotti nel I stadio. L'aumento della portata, con il conseguente aumento della velocità del I stadio, porta ad un rilascio maggiore di ioni calcio in soluzione.

Se il ricambio di soluzione non è sufficiente ad allontanare gli ioni in eccesso, tale effetto, combinato con piccole variazioni nella concentrazione di ioni PO_4^{3-} , può favorire il IV stadio.

Al contrario un rapido ricambio di soluzione può portare a valori costanti di entrambe le concentrazioni di ioni Ca^{2+} e PO_4^{3-} , pertanto, in tal caso non ci si aspetta alcuna influenza sul IV stadio.

In conclusione, la più rapida deposizione di idrossiapatite nel Metodo Dinamico rispetto a quello Differenziale, può essere giustificata considerando un incremento nelle velocità degli stadi I, II e IV del meccanismo di formazione di HCA.

In particolare, l'apatite cristallina si forma più rapidamente sulla superficie dei campioni trattati con il Metodo Dinamico per valori di portata pari a 6ml/h, in quanto un ulteriore aumento di portata limita gli stadi II e III.

4.2 TEMA B

Bioattività di Idrogeli Polimerici

In questa seconda fase del progetto si è deciso di rendere bioattivi idrogeli polimerici a base di pHEMA, ampiamente utilizzati in campo biomedico. Ciò è stato realizzato attraverso l'utilizzo di due metodologie:

3. Applicazione del Metodo Biomimetico
4. Produzione di un Materiale Composito a matrice pHEMA contenente nanoparticelle di gel di silice.

4.2.1. Applicazione del Metodo Biomimetico

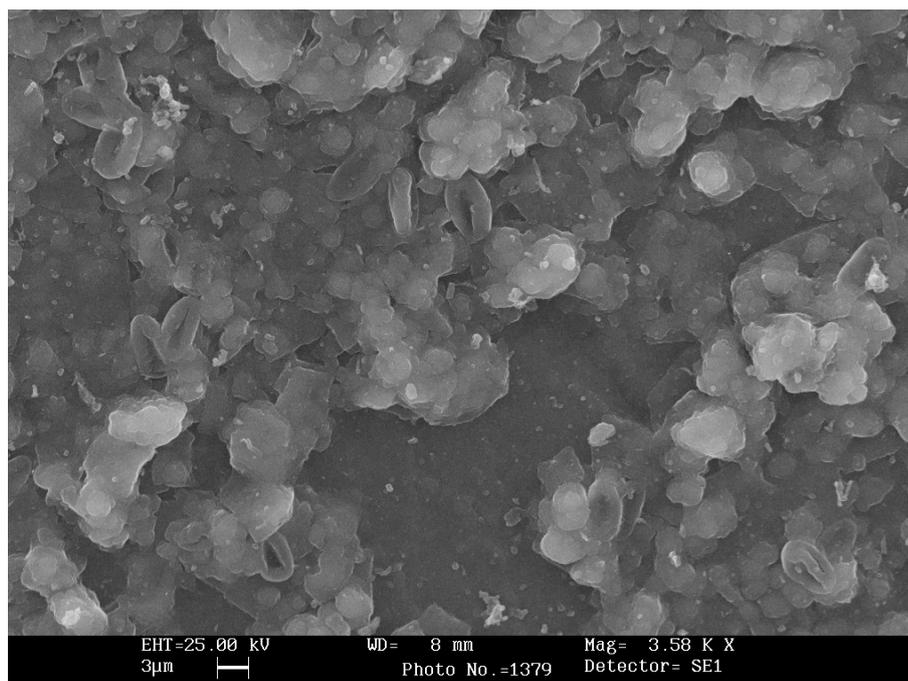
È stato utilizzato il Metodo Biomimetico [16] per ottenere una deposizione di HCA sulla superficie di polielettroliti anionici [49] sintetizzati dalla copolimerizzazione del polimero 2-idrossietil metacrilato (HEMA) con un monomero anionico acido 2-acriloammido 2-metilpropano sulfonico (AMPS), con l'aggiunta di glicol etilenico di-metacrilato (EGDMA) nelle quantità pari a 0.4% in peso e 1.4% in peso, chiamati rispettivamente 0.4 METAA e 1.4 METAA.

Tali materiali si presentano come dei reticoli tridimensionali idrofilici, di estrazione polimerica, in grado di incamerare un elevato quantitativo di acqua o altri liquidi organici [50,51]. A tal proposito si definisce rapporto di rigonfiamento (swelling): $m_w - m_0 / m_0$, dove m_0 indica la massa del campione secco e m_w la massa del campione imbibito.

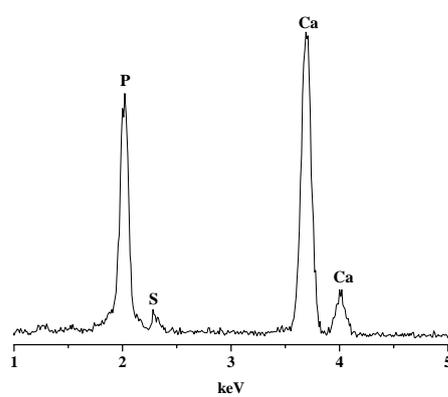
Se da un lato tali materiali consentono sia un fissaggio morfologico che biologico, dall'altro non risultano bioattivi.

Nel primo stadio del Metodo Biomimetico essi sono stati immersi per 4 giorni in SBF insieme con un vetro denominato G (di composizione chimica: $MgO \cdot 7CaO \cdot P_2O_5 \cdot 5SiO_2 \cdot 0.056CaF_2$) di assegnata granulometria (500-315 μ m). Nel secondo stadio i campioni sono stati posti in contatto per 7 giorni con una soluzione avente gli stessi componenti del SBF ma in concentrazione 1.5 volte maggiori: 1.5 SBF.

In Fig.4.35 e 4.36 vengono riportati rispettivamente i risultati SEM (a) e EDS (b) per i campioni sottoposti al Metodo Biomimetico 0.4 METAA e 1.4 METAA.

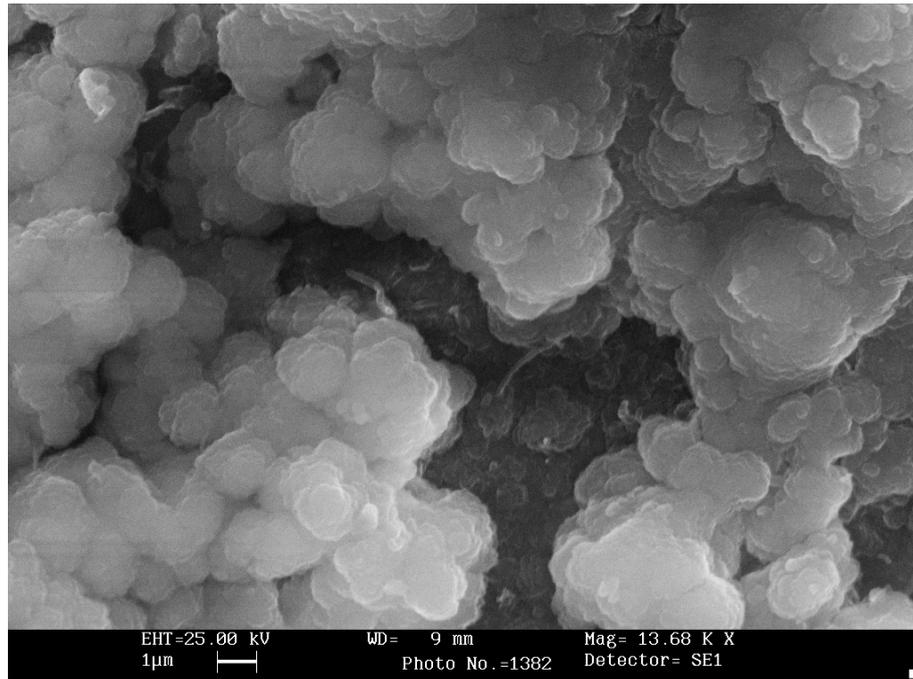


(a)

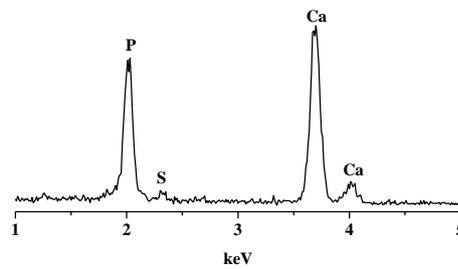


(b)

Fig.4.35 Micrografia SEM (a) e Analisi EDS (b) del campione 0.4 METAA trattato col Metodo Biomimetico



(a)



(b)

Fig.4.36 Micrografia SEM (a) e Analisi EDS (b) del campione 1.4 METAA trattato col Metodo Biomimetico.

Le micrografie di Fig.4.35 e 4.36 (a) mostrano la presenza di cristalli globulari sulle superfici dei campioni 0.4 METAA e 1.4 META. Dagli spettri EDS, di Fig. 4.35 e 4.36 (b), è possibile calcolare il rapporto molare Ca/P; i valori misurati

cadono nell'intervallo $\text{Ca/P} = 1.5-1.7$ e sono tutti molto prossimi a quello $\text{Ca/P} = 1.7$ che ci si aspetta per i cristalli di HCA.

In Fig.4.37 viene mostrato un particolare della Fig. 4.35(a) a conferma della presenza dei cristalli globulari caratteristici di idrossiapatite.

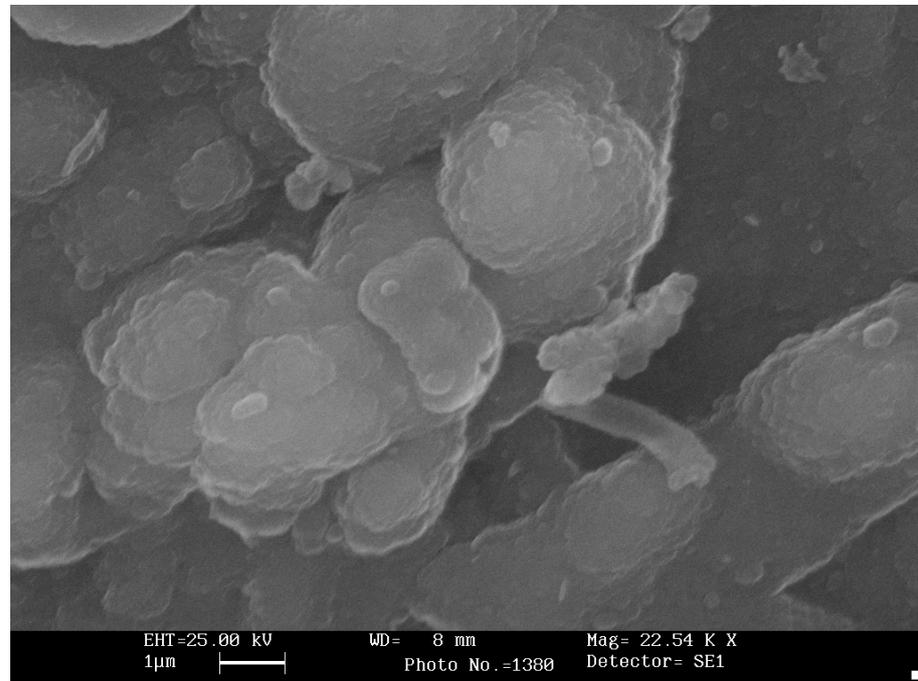
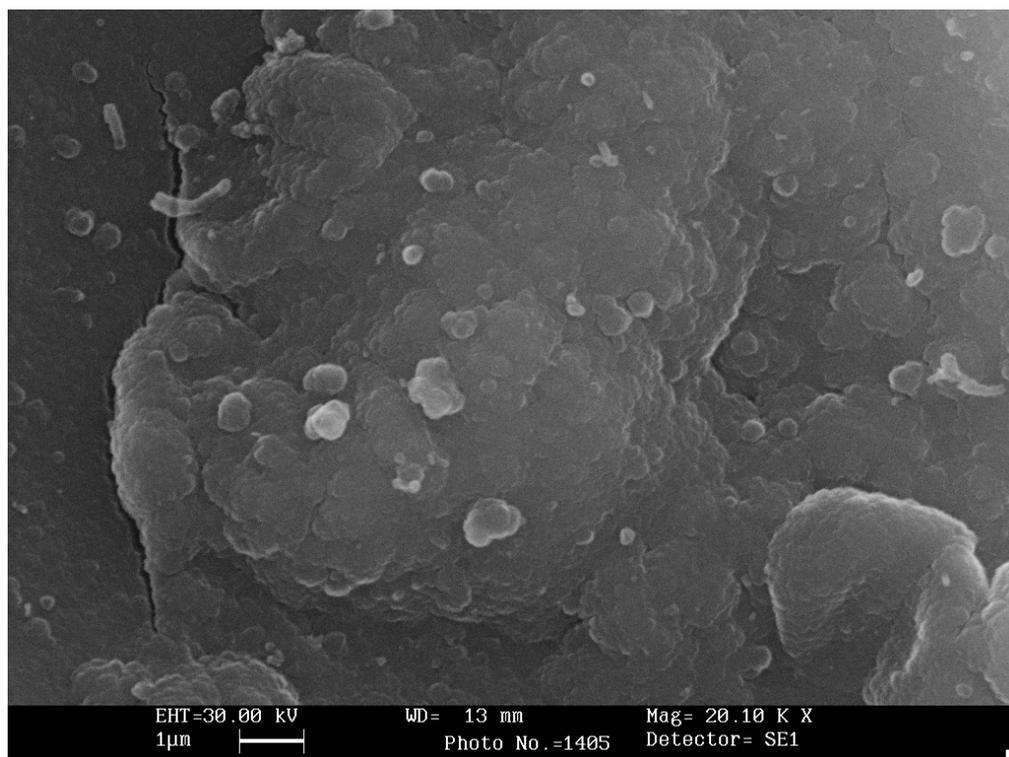


Fig.4.37 Micrografia SEM del campione 0.4 METAA trattato col Metodo Biomimetico

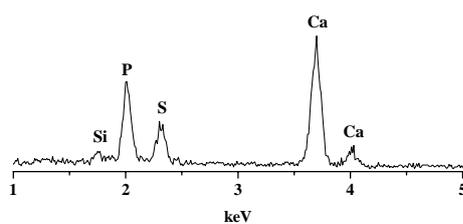
Per alcuni campioni è stata anche osservata la sezione trasversale a verifica della presenza dello strato di idrossiapatite anche all'interno del polimero.

Le micrografie di Fig.4.38 e 4.39(a), mostrano l'effettiva presenza nei pori di cristalli globulari, tipici dell'idrossiapatite, e le relative analisi EDS, Fig. 4.38 e 4.39(b), confermano la natura chimica di tali cristalli.

L'analisi EDS è stata ripetuta più volte in punti differenti sulla superficie del campione osservando solo piccole differenze.

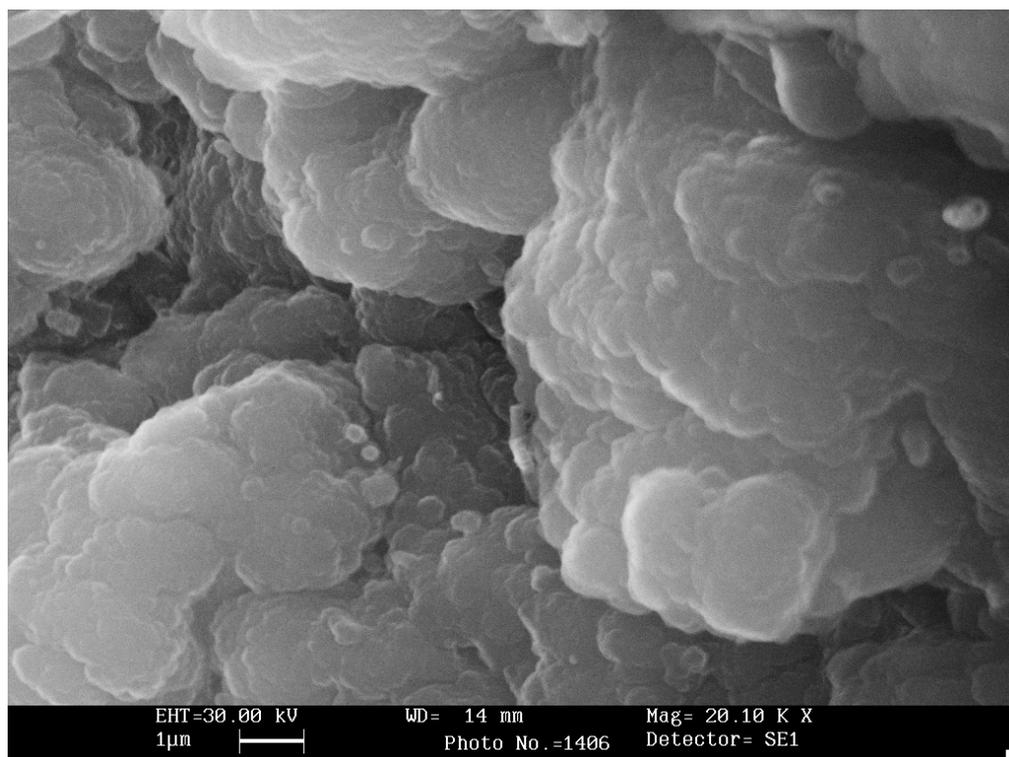


(a)

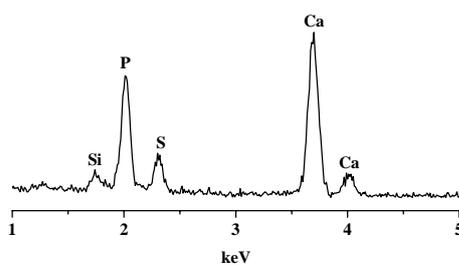


(b)

Fig.4.38 Micrografia SEM(a) e Analisi EDS (b) in una sezione del campione 0.4 METAA trattato col Metodo Biomimetico.



(a)



(b)

Fig.4.39 Micrografia SEM(a) e Analisi EDS (b) in una sezione del campione 1.4 METAA trattato col Metodo Biomimetico.

La presenza del silicio negli spettri EDS delle precedenti figure, può essere spiegata ipotizzando che una parte della silice solubile, rilasciata da vetro G,

aderisca alla superficie del polimero e dia per condensazione uno strato di gel di silice su cui nuclea l'idrossicarbonatoapatite [52].

Nella Fig.4.40 vengono riportate le cinetiche di swelling $m_w - m_0 / m_0$ (dove con m_w si indica la massa del campione esposto all'acqua e m_0 la massa del campione secco), relative ai campioni 0.4 METAA e 1.4 METAA tal quali e trattati con il Metodo Biomimetico.

Osservando i diagrammi si nota che 4h sono sufficienti per raggiungere un valore costante ed inoltre la capacità di rigonfiarsi diminuisce dopo l'applicazione del metodo biomimetico [53].

Infatti, il polimero 0.4 METAA tq, dopo 24 ore in acqua, presenta un rapporto di swelling pari a 4.52, tale valore scende, dopo il trattamento, a 2.40.

Analogo risultato si verifica per il campione 1.4 METAA tal quale: il rapporto di swelling inizialmente pari a 2.95 scende, dopo il trattamento con il Metodo Biomimetico, a 2.05.

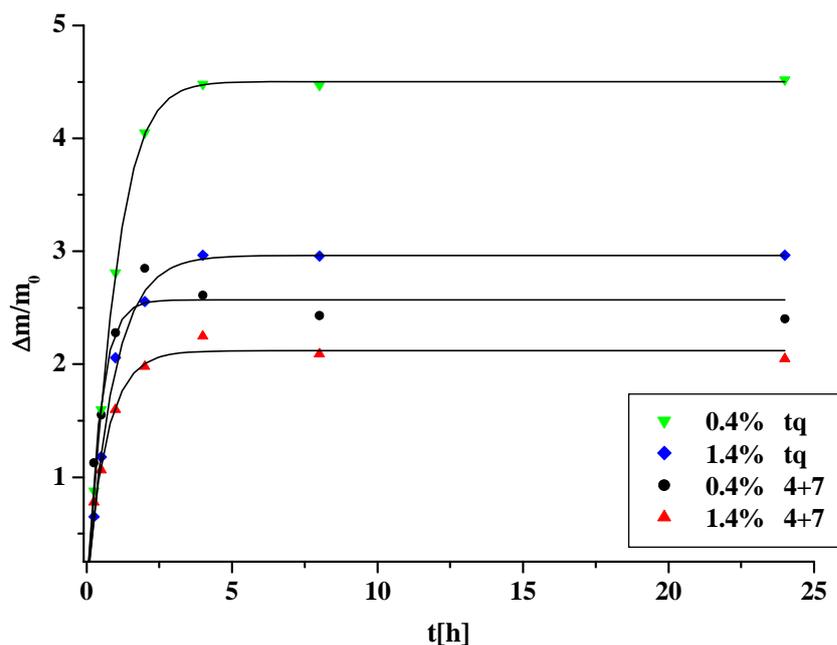


Fig.4.40 Rapporto di swelling dei campioni 0.4 METAA e 1.4 METAA non trattati e dopo trattamento con il Metodo Biomimetico

In Tabella 4.2 sono riportati i valori dei rapporti di swelling ottenuti per i campioni non trattati, dopo 4 giorni di immersione in SBF in presenza del vetro G e, infine, per i campioni trattati con il Metodo Biomimetico.

Tabella 4.2 – Rapporto di swelling dei campioni 0.4 METAA e 1.4 METAA

	0.4 METAA	1.4 METAA
Non trattato	4.52	2.95
4 giorni in SBF + vetro G	5.45	2.50
4 giorni in SBF + vetro G e 7 giorni in 1.5 SBF	2.40	2.05

Nelle successive Fig.4.41 e 4.42 sono riportati, rispettivamente, i rapporti di swelling relativi ai campioni: 0.4 METAA e 1.4 METAA immersi in acqua dopo esposizione ad SBF in presenza (curve “a”) e in assenza (curve “b”) del vetro G.

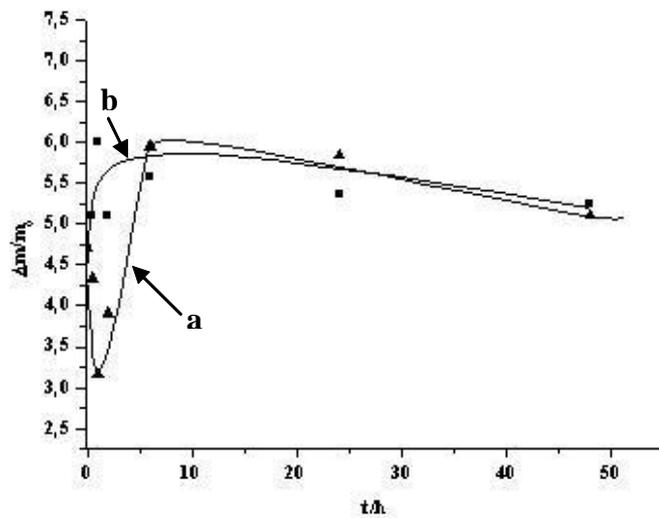


Fig.4.41 Rapporto di swelling in funzione del tempo del campione 0.4 METAA esposto ad SBF a contatto con il vetro G (a) e in sua assenza (b)

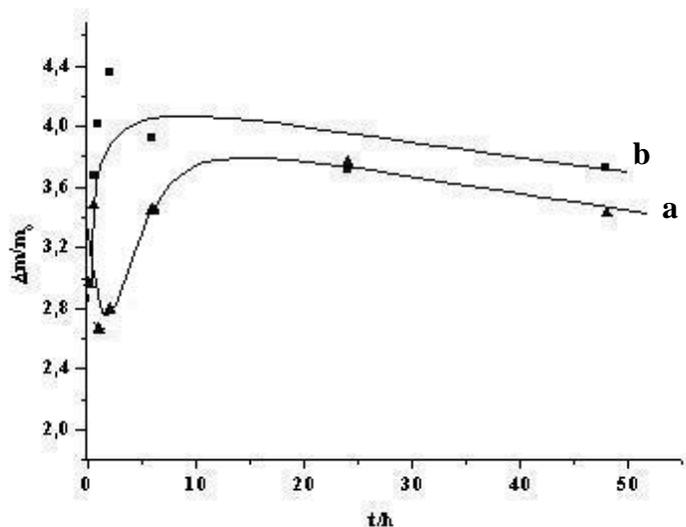


Fig.4.42 Rapporto di swelling in funzione del tempo del campione 1.4 METAA esposto a SBF a contatto con il vetro G (a) e in sua assenza (b).

Le proprietà di swelling degli idrogeli dipendono dal loro volume libero, dal grado di flessibilità delle catene, dal grado di reticolazione e dall'idrofilicità.

Durante il fenomeno dell'assorbimento, la quantità d'acqua che penetra all'interno dell'idrogel determina un allungamento delle maglie fino a quando le forze di tensione delle stesse equilibrano la tendenza dell'acqua ad entrare nel polimero. Quando gli idrogeli vengono immersi in soluzioni elettrolitiche le loro proprietà variano in funzione della natura delle specie ioniche. Pertanto le differenze nei rapporti di swelling dopo l'esposizione dei campioni a SBF in presenza o meno del vetro G possono essere attribuite proprio ai prodotti ionici delle reazioni del vetro G con SBF. In presenza del vetro G (Fig.4.41 e 4.42 a) l'andamento del rapporto di swelling è molto differente da quello ottenuto in assenza del vetro (Fig.4.41 e 4.42 b).

La modifica nel rapporto di swelling può essere considerata tenendo conto di due fattori: da un lato l'arricchimento della soluzione di SBF in ioni calcio, che ne modificano l'attività ionica, dall'altro la formazione di gel di silice sulla superficie dei campioni che ne modifica l'idrofilicità.

Infine, quando i campioni vengono trattati con il metodo biomimetico si ottengono i valori più bassi del rapporto di swelling (Tab. 4,2), ciò può essere attribuito alla formazione di uno strato fosfatico sulla superficie dei campioni.

4.2.2 Produzione di un Materiale Composito a Matrice pHEMA contenente Nanoparticelle di Gel di Silice.

Obiettivo di questa fase del lavoro è la realizzazione di un materiale composito a matrice pHEMA, contenente nanoparticelle di gel di silice, che mostri proprietà bioattive senza perdere le proprietà di swelling.

Preparazione di Nanoparticelle di Silice

In primo luogo sono state preparate nanoparticelle di gel di silice con la tecnica Sol-Gel, utilizzando il metodo di Stober [13]. Tale metodo è basato sulle reazioni di idrolisi e condensazione di alcossidi di silicio, in questo caso è stata preparata una soluzione contenente TEOS, ammoniaca e acqua in etanolo. Le concentrazioni finali della soluzione così ottenuta sono 1.7M di NH_3 , 0.270 M di TEOS e 5.00 M di H_2O . Dopo due ore in agitazione, le particelle sono state separate per centrifugazione ed essiccate a temperatura ambiente per 24 ore.

L'analisi al SEM riportata in Fig. 4.40 mostra una distribuzione monodispersa di particelle aventi forma sferica, di dimensione media pari a 230 nm.

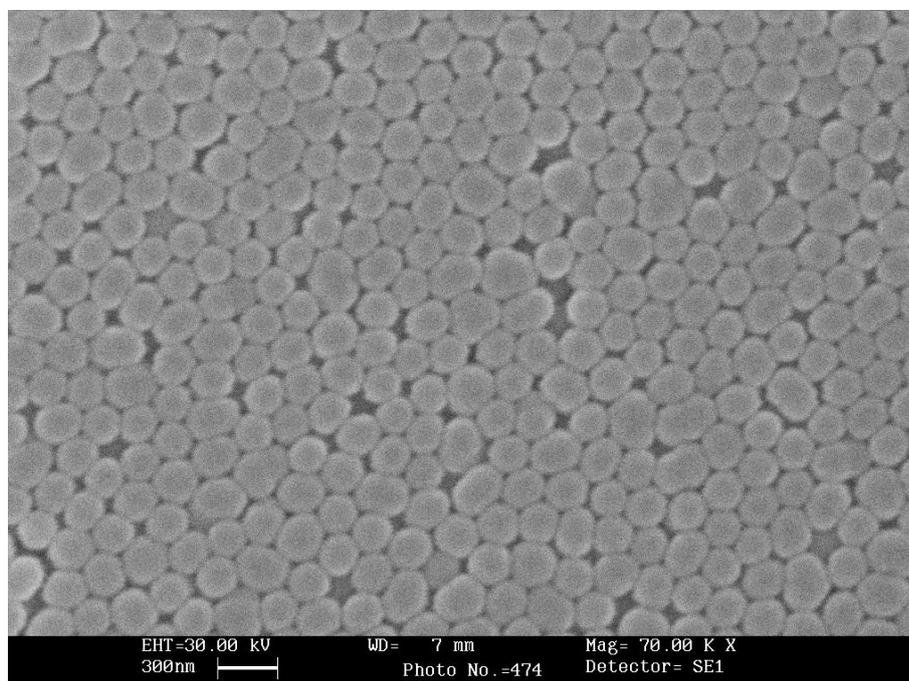
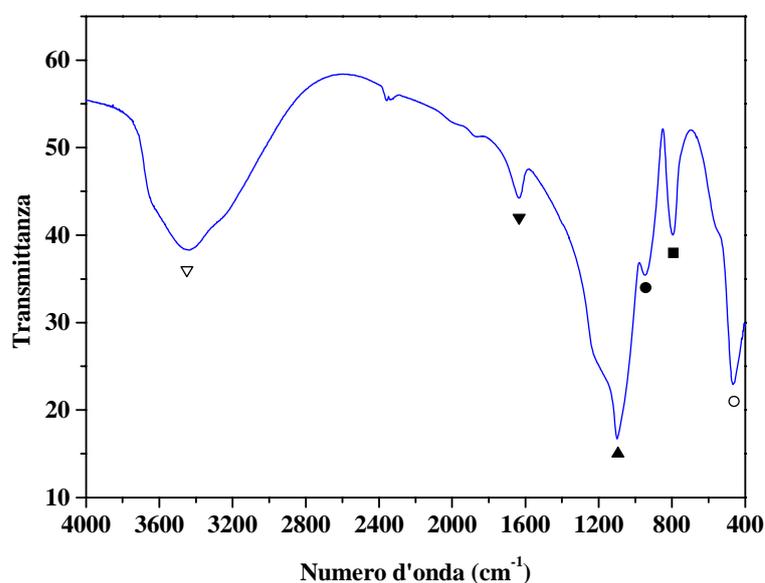


Fig.4.43 Micrografia SEM di nanoparticelle di gel di silice

In Fig.4.44 viene riportato lo spettro FT-IR relativo alle nanoparticelle ottenute. La banda a 1100cm^{-1} può essere attribuita ai movimenti di stretching dei legami Si-O-Si nelle unità tetraedriche SiO_4 , la banda a 470 cm^{-1} è relativa ai movimenti di bending dei legami Si-O-Si, mentre la banda a 800 cm^{-1} è caratteristica delle vibrazioni dei legami Si-O-Si tra due tetraedri adiacenti [44], presente nel gel di silice. Infine, la banda presente a 950 cm^{-1} è caratteristica delle vibrazioni dei legami Si-O dei gruppi terminali non a ponte [54,55].

Pertanto, i risultati FT-IR confermano che le nanoparticelle prodotte sono costituite da gel di silice.



- | | | | |
|---|-------------------|---|-----------------------|
| ○ | Si -O -Si bending | ■ | Silicon "cage" motion |
| ● | Si-O stretching | ▲ | Si -O -Si stretching |
| ▼ | H-O-H bending | ▽ | O-H stretching |

Fig.4.44 Spettro FT-IR relativo a nanoparticelle di gel di silice

Preparazione del Composito

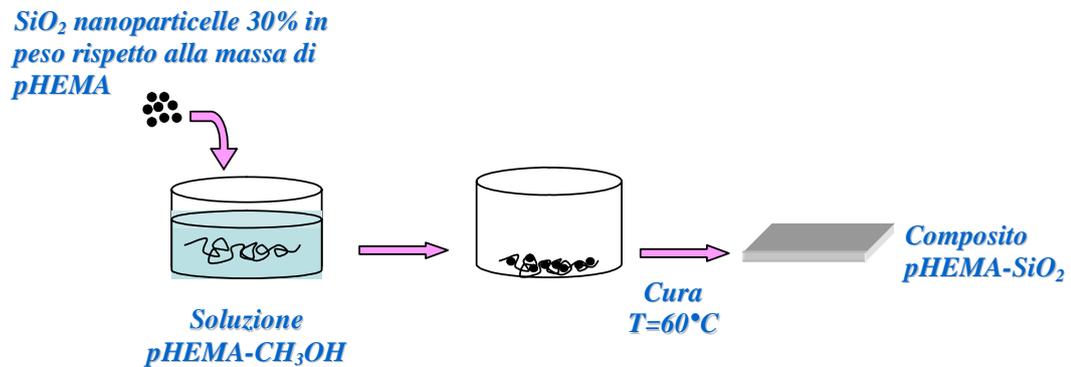


Fig.4.45 Schema della preparazione del materiale composito pHEMA-SiO₂

In Fig.4.45 viene riportata, in modo schematico, la procedura seguita per la preparazione del composito. Il polimero (pHEMA non reticolato) è stato solubilizzato in alcol metilico, sono quindi state aggiunte le nanoparticelle di gel di silice in una quantità pari al 30% in peso rispetto alla massa del pHEMA. La miscela così ottenuta è stata tenuta in agitazione fino alla completa evaporazione del metanolo. Il nanocomposito così ottenuto è stato sciacquato in acqua distillata e infine sottoposto ad una cura in stufa a 60°C per una notte. I campioni così ottenuti risultano rigidi e di colore bianco.

Nella Fig.4.46 vengono riportati gli spettri del pHEMA tal quale (a), e del composito (b).

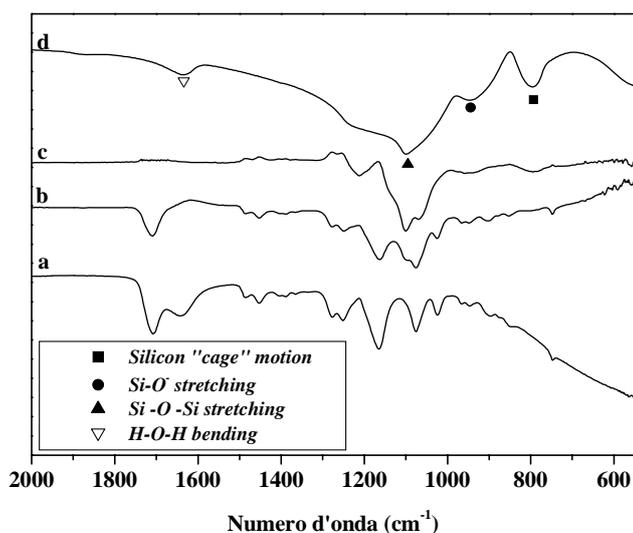


Fig.4.46 Spettri FT-IR del pHEMA tal quale (a), del composito (b), spettro composito – spettro pHEMA (c), nanoparticelle di gel di silice (d)

In particolare, nello spettro del composito è possibile notare un marcato incremento della banda a 1100 cm^{-1} , dovuto alla sovrapposizione della banda relativa ai gruppi del pHEMA con quella relativa ai movimenti di stretching dei legami Si-O-Si, tale risultato conferma la presenza di silice. Inoltre, lo spettro (c), ottenuto dalla sottrazione dello spettro del pHEMA (a) da quello del composito (b), risulta molto simile a quello ottenuto per le nanoparticelle di gel di silice, spettro (d). I risultati ottenuti dall'analisi FT-IR e la perdita di trasparenza dei campioni prodotti, suggeriscono la presenza nel composito di due fasi distinte, una ricca in pHEMA e l'altra ricca in SiO_2 .

Eventuali legami covalenti potrebbero formarsi a seguito di reazioni di condensazione tra i gruppi ossidrilici del pHEMA e gruppi silanoli.

Le bande relative a tali legami Si-O-C si trovano intorno a 1000 cm^{-1} , pertanto l'analisi FT-IR non ne consente una facile individuazione, tuttavia dati riportati in letteratura mostrano l'assenza di tali legami in compositi così prodotti, pertanto è lecito escludere la formazione di una singola fase organo-inorganica [55].

Per confrontare le proprietà del composito con il pHEMA, sono state effettuate prove di swelling.

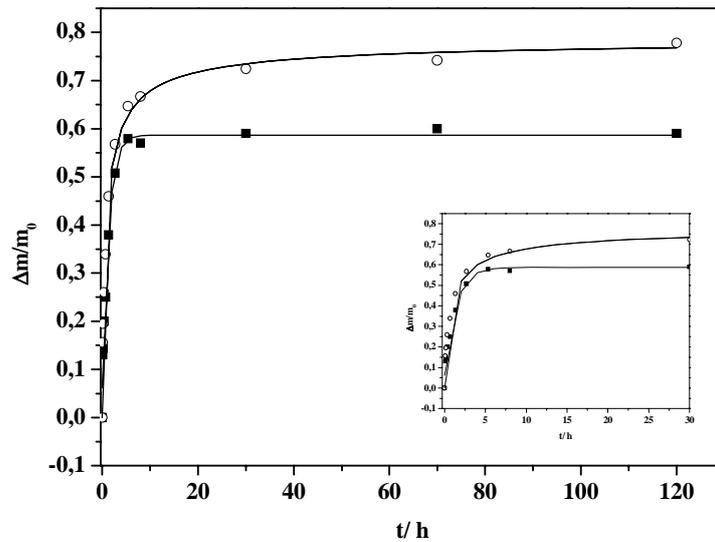


Fig.4.47 Curve di swelling in H₂O distillata relative al pHEMA (■); pHEMA +SiO₂ (○)

Dai risultati di Fig.4.47 è possibile notare un rapporto di swelling del composito maggiore rispetto al pHEMA. Tale risultato è dovuto alla presenza di silice idrata che aumenta l'idrofilicità del composito causando un aumento del rapporto di swelling.

Per studiare la risposta bioattiva dei materiali utilizzati, sia le nanoparticelle che il composito sono stati immersi in SBF.

La Fig.4.48 riporta gli spettri FT-IR delle nanoparticelle tq, e a differenti tempi di immersione in SBF.

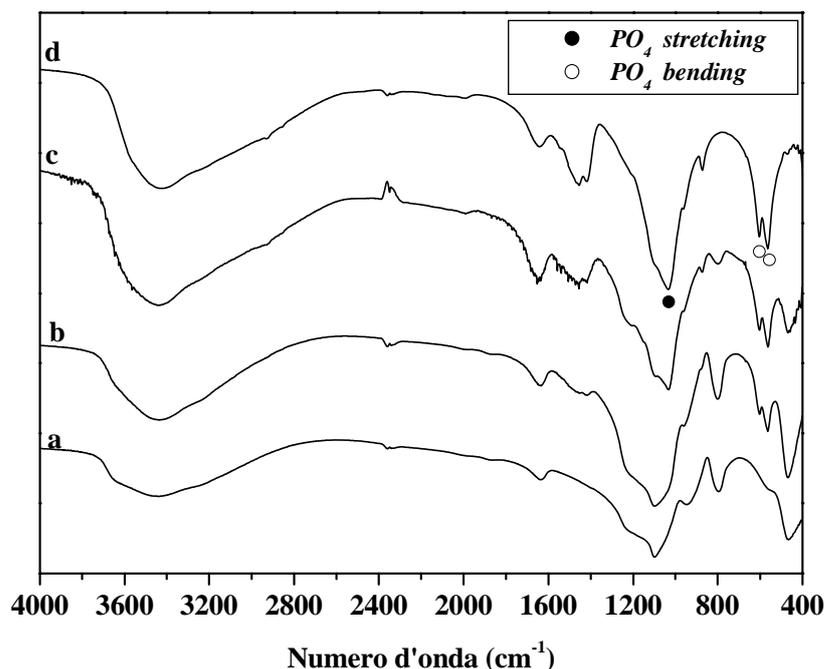


Fig.4.48 Spettri FT-IR delle nanoparticelle di gel di silice: non trattate (a), 4 giorni in SBF (b), 7 giorni in SBF (c), 14 giorni in SBF (d)

Dopo il trattamento in SBF appare una nuova banda a 1035 cm^{-1} , parzialmente sovrapposta a quella relativa ai movimenti di stretching dei legami Si-O-Si a 1100 cm^{-1} , relativa ai movimenti di stretching dei legami P-O nei gruppi PO_4 . Le bande a 600 e 560 cm^{-1} , sono invece relative ai movimenti di bending dei legami P-O. Inoltre, in seguito al trattamento in SBF, è possibile notare una riduzione della banda a 800 cm^{-1} .

Dai risultati ottenuti è possibile concludere che dopo 7 giorni di immersione in SBF le nanoparticelle di silice risultano uniformemente ricoperte da uno strato di apatite. La banda a 1400 cm^{-1} , relativa ai gruppi CO_3^{2-} , suggerisce che si tratta di uno strato di idrossiapatite carbonata.

Per quanto riguarda il composito, i risultati ottenuti dopo trattamento in SBF sono riportati nella seguente figura.

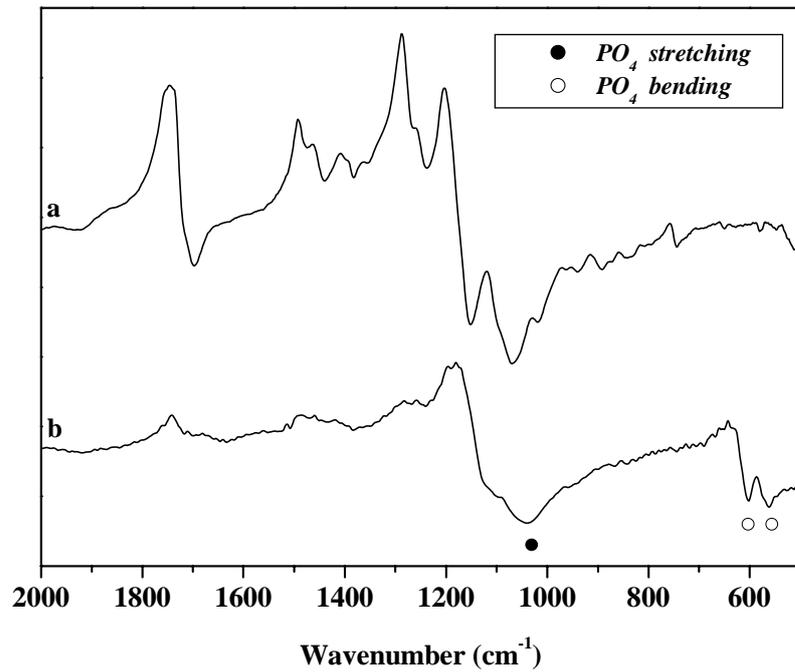
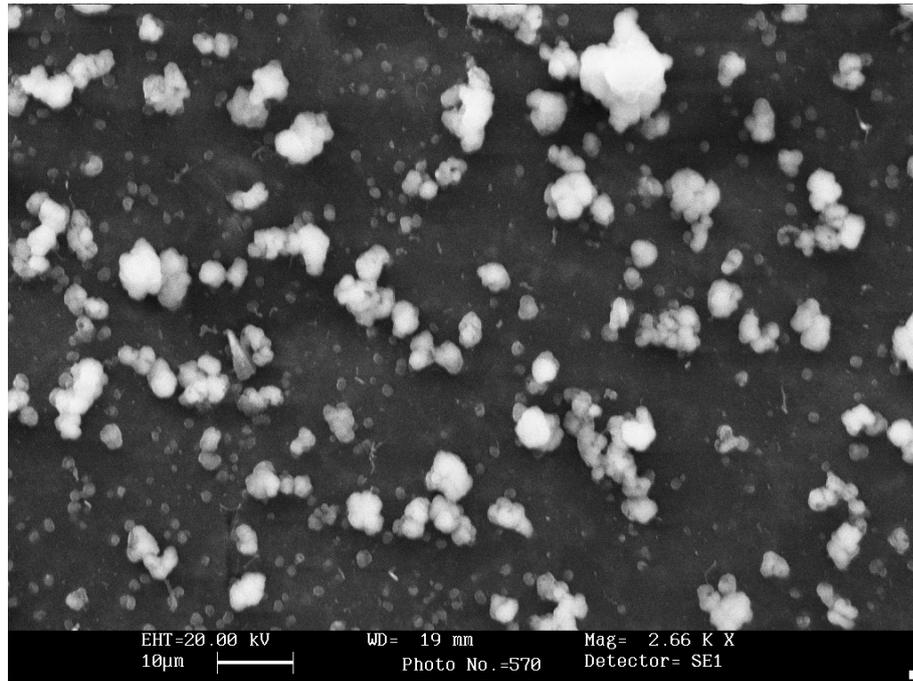


Fig.4.49 Spettri FT-IR del composito non trattato (a) e dopo 24 giorni di immersione in SBF (b).

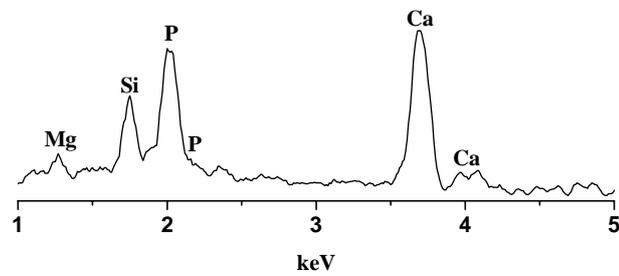
Dagli spettri di Fig.4.49 è possibile notare la scomparsa, dopo 24 giorni di trattamento in SBF, dei picchi tipici del campione non trattato.

Nuove bande sono visibili a 1035 cm^{-1} e $600\text{-}560\text{ cm}^{-1}$ relative, rispettivamente, ai movimenti di stretching e bending del legame P-O.

La deposizione sulla superficie del composito di uno strato di idrossiapatite carbonata è confermato dai risultati SEM e EDS.



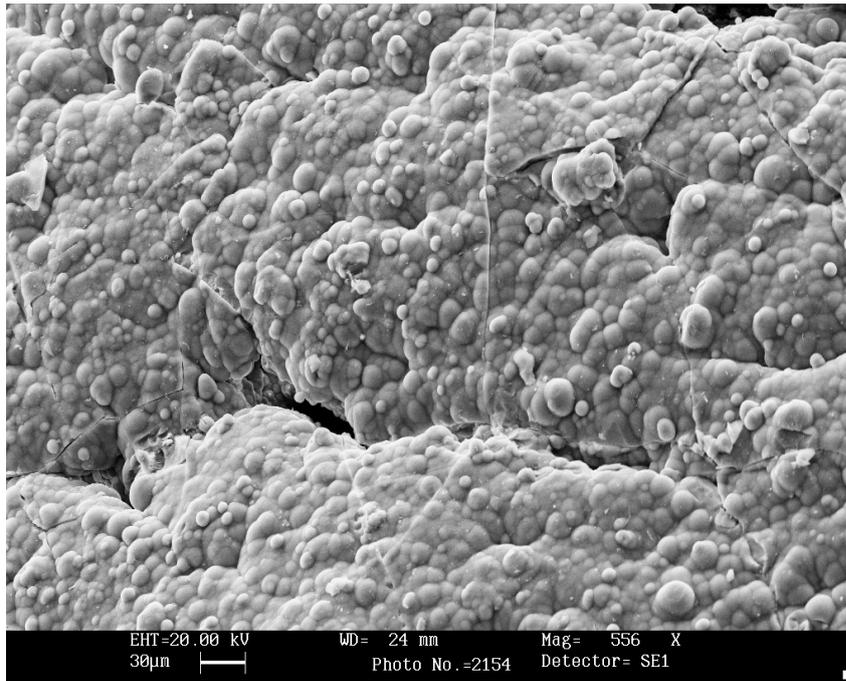
(a)



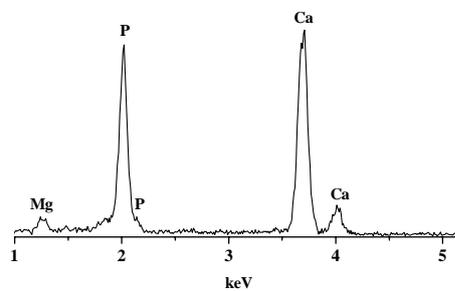
(b)

Fig.4.50 Micrografia SEM(a) e Analisi EDS (b) del composito pHEMA+SiO₂ dopo 14 giorni di immersione in SBF.

I risultati SEM, mostrano la presenza di cristalli globulari sulla superficie del campione. La presenza dei picchi del Ca e del P negli spettri EDS conferma che essi sono cristalli di apatite.



(a)



(b)

Fig.4.51 Micrografia SEM(a) e Analisi EDS (b) del composito pHEMA+SiO₂ dopo 24 giorni di immersione in SBF.

La presenza dei soli picchi del Ca e del P nello spettro EDS di Fig.4.51 (b), mostra come dopo 24 giorni di trattamento in SBF la superficie del campione appare uniformemente ricoperta da cristalli globulari di apatite. Risultato evidente anche nella micrografia di Fig.4.51 (a).

La formazione dello strato di HCA sulla superficie del composito è in accordo con il meccanismo proposto in letteratura.

In conclusione, la realizzazione di un composito contenente nanoparticelle di gel di silice bioattive, rappresenta una valida alternativa all'utilizzo del Metodo Biomimetico.

4.3 TEMA C

Indurimento di Cementi Calce-Pozzolana in Presenza di Na_2SO_4

Il cemento calce-pozzolana è, uno dei più antichi materiali da costruzione, utilizzato largamente già dai Romani che ne conoscevano le proprietà idrauliche [57]. L'avvento delle calce idrauliche e, successivamente, del cemento Portland ha distratto l'interesse dei costruttori e ricercatori da esso. La necessità riconosciuta attualmente di utilizzare, nei restauri, materiali compatibili giustifica un rinnovato interesse per questo materiale largamente impiegato nelle costruzioni storiche.

Il cemento calce-pozzolana indurisce molto lentamente sviluppando resistenze meccaniche relativamente basse in tempi molto lunghi [58,59]. E' possibile, tuttavia, accelerare il processo con l'aggiunta di attivatori chimici quali il solfato di sodio (Na_2SO_4) [58].

In questa ultima parte del progetto di tesi si è deciso di studiare la variazione delle resistenze a compressione di provini in cemento realizzato con miscele di calce e pozzolana dell'area flegrea (Napoli) con e senza aggiunta di Na_2SO_4 .

Tabella 4.3 Composizione chimica della Pozzolana dell'area flegrea di Napoli

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	TiO_2	MnO	P_2O_5
Napoli Area Flegrea	66.48	15.41	0.66	10.29	0.31	0.23	1.39	5.64			

Provini cilindrici di diametro pari a 25 mm ed altezza pari a 50 mm sono stati preparati mescolando, nel rapporto ponderale 1/4, calce idrata e pozzolana (setacciata al crivello di maglia 0.5 mm) di composizione riportata nella Tabella 4.3. La pozzolana è stata essiccata a 60°C per diverse ore prima della mescola.

Sono state preparate tre tipologie di campioni:

- ✓ provini in cemento calce-pozzolana privi di Na_2SO_4
- ✓ provini in cemento calce-pozzolana contenenti Na_2SO_4 in percentuale del 4% in peso rispetto alla miscela calce-pozzolana
- ✓ provini in cemento calce-pozzolana contenenti Na_2SO_4 in percentuale del 8% in peso rispetto alla miscela calce-pozzolana

In tutti i casi è stata aggiunta acqua in rapporto ponderale 0.5 rispetto alle mescole su indicate.

La miscelazione è stata effettuata secondo la norma UNI EN 196-1. I campioni sono stati chiusi in fiale di vetro del diametro di 25 mm e posti a maturare alla temperatura di 20°C in vasca termostatica. Periodicamente tali fiale sono state rotte per consentire l'esecuzione delle prove di schiacciamento e di quelle di caratterizzazione chimico-fisica. Ai fini di queste ultime, alcuni frammenti sono stati prelevati dal cuore dei provini, essiccati immediatamente alla temperatura di 100°C e conservati in ambiente secco.

In Fig.4.52 sono riportati i risultati ottenuti dalle prove di resistenza a compressione.

Dal diagramma è possibile notare come un aumento del contenuto di solfato di sodio nei campioni aumenta la resistenza a compressione, indice di una riduzione dei tempi di indurimento.

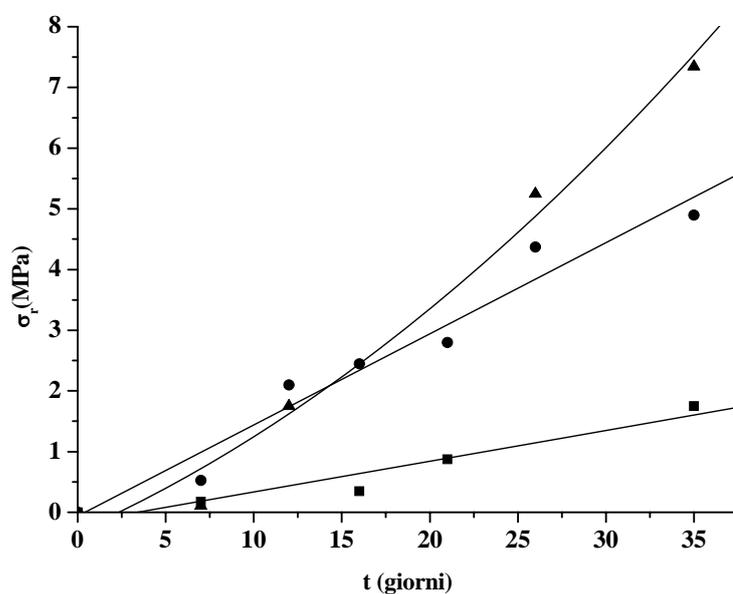


Fig.4.52 Diagramma delle resistenze a compressione in funzione del tempo di maturazione di provini aventi un contenuto in Na₂SO₄: ■) 0%; ●) 4%; ▲) 8%

In Fig.4.53 è riportata una tipica curva termogravimetrica dei campioni analizzati.

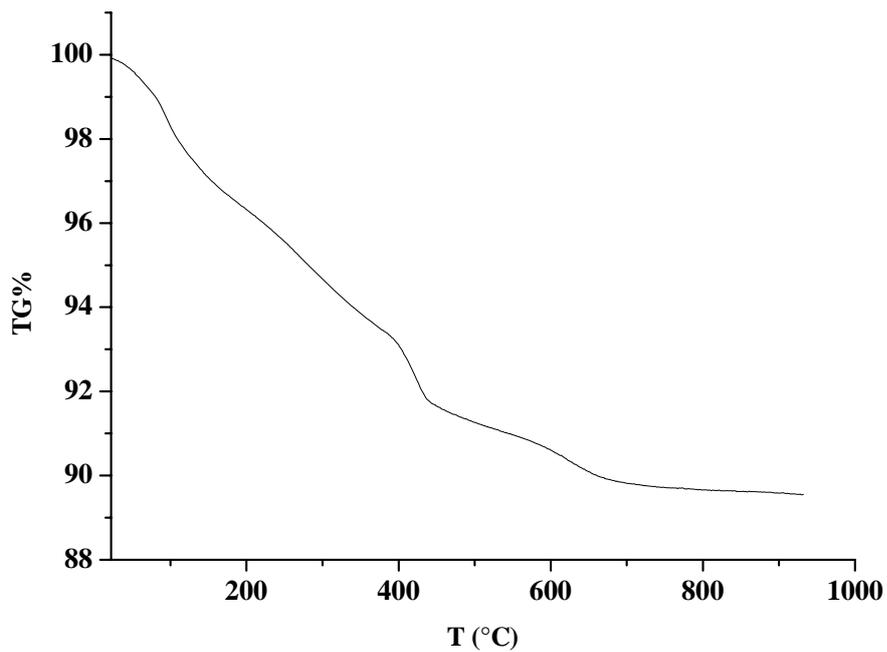


Fig.4.53 Tipica curva termogravimetrica dei campioni contenenti attivatore.

La perdita in peso registrata intorno ai 450 °C è dovuta all'allontanamento dell'acqua della portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), pertanto, consente di valutare l'ammontare di idrossido di calcio ancora presente nella miscela [60].

In Fig.4.54 è riportata la percentuale di calce idrata reagita in funzione del contenuto di attivatore nei tre tipi di impasti studiati (contenuti di attivatore pari a: 0, 4 e 8%) maturati 14 e 60 giorni. Come si vede la presenza di Na_2SO_4 accelera anche il consumo di portlandite in misura tanto maggiore quanto maggiore è l'ammontare di attivatore aggiunto.

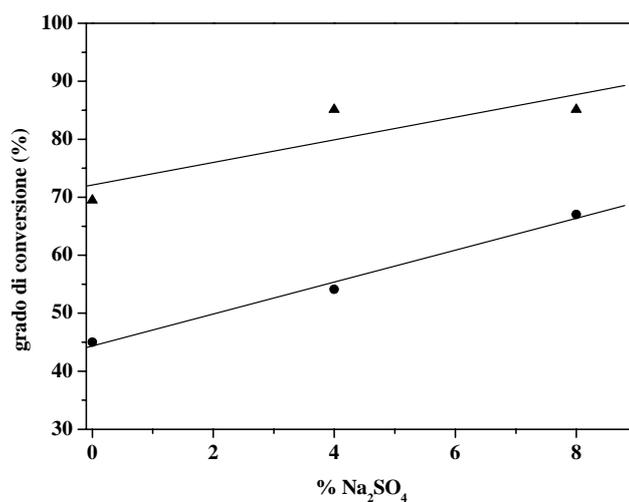


Fig.4.54 Diagramma della percentuale di calce reagita in funzione del contenuto in attivatore ai seguenti tempi di maturazione: ●) 14 giorni; ▲) 60 giorni

In Fig.4.55 sono riportati gli spettri di Diffrazione dei Raggi X effettuati sulla pozzolana e su provini, con e senza attivatore, dopo 13 giorni di maturazione.

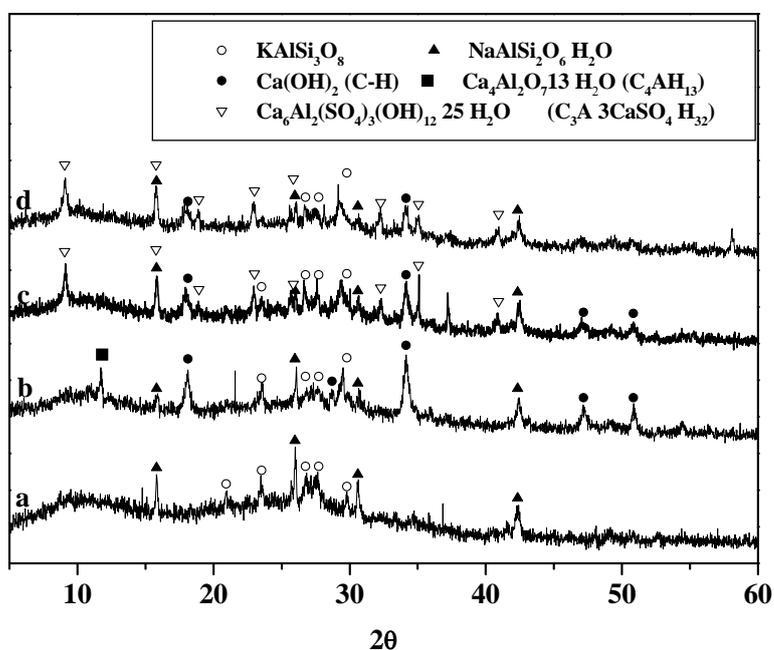


Fig.4.55 Spettri di Diffrazione dei Raggi X della pozzolana (a) e di provini a diverso contenuto di attivatore maturati 13 giorni: 0% (b), 4% (c), 8% (d).

Lo spettro XRD della pozzolana conferma la presenza in essa di fasi amorfe. Inoltre, l'aggiunta dell'attivatore determina:

- ✓ la scomparsa dei picchi relativi alla fase $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_7 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (C_4AH_{13})
- ✓ la riduzione dei picchi relativi alla fase $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (C-H)
- ✓ la comparsa dei picchi relativi all'ettringite

I risultati ottenuti possono essere spiegati considerando che l'attività legante dei cementi in studio è legata alla reazione della calce con la pozzolana, quest'ultima è un silicoalluminato in parte amorfo e, in quanto tale, rappresenta la componente più reattiva [57].

Come spiegato in precedenza, i componenti di un vetro a base di ossidi vengono distinti in tre categorie: ossidi formatori di reticolo, ossidi modificatori di reticolo ed ossidi intermedi.

Un esempio di ossido formatore è la silice, SiO_2 , costituita di unità tetraedriche SiO_4 unite per i vertici. Lo stato amorfo è assicurato dalla possibilità di avere variazioni dell'angolo di legame $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$.

Ossidi modificatori sono quelli che da soli, con le usuali tecniche di produzione dei vetri, non sono ottenibili allo stato amorfo ma che in combinazione con un ossido formatore possono dare prodotti amorfi. Esempi sono Na_2O e CaO , sempre presenti nei vetri antichi.

La loro introduzione in un vetro di silice ne modifica la struttura: atomi di ossigeno a ponte vengono sostituiti da coppie di atomi di ossigeno "non a ponte" recanti una carica negativa:



gli ioni modificatori Na^+ , Ca^{2+} o altri, vengono ospitati nelle cavità della struttura in prossimità degli atomi di ossigeno non a ponte di cui neutralizzano la carica.

Gli ossidi intermedi, parimenti, non sono ottenibili allo stato amorfo con le usuali tecniche ma, in combinazione con un ossido formatore, danno prodotti amorfi, nella cui struttura entrano svolgendo un ruolo analogo a quello dei formatori.

Un esempio tipico è Al_2O_3 capace di formare unità tetraedriche AlO_4 che possono sostituire le unità SiO_4 . A tal fine è necessaria la presenza di un ossido modificatore che fornisca gli atomi di ossigeno supplementari necessari per costruire tali unità tetraedriche nonché i cationi necessari per la compensazione della carica negativa di tali unità.

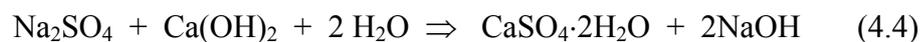
In ambiente alcalino [2,3,59], a $\text{pH} > 9$, i silico alluminati amorfi subiscono un attacco ai ponti Si-O-Si o Si-O-Al che comporta la distruzione del reticolo disordinato prima descritto.



Le specie chimiche solubilizzate determinano la formazione di nuove fasi idrate [57,59] quali silicati di calcio idrati (C-S-H) o alluminati di calcio idrati (C-A-H), responsabili dell'indurimento.

In particolare, gli ioni alluminato formerebbero alluminati idrati C_4AH_{13} oppure, in presenza di CaSO_4 , ettringite.

E' stato ipotizzato che l'accelerazione del processo di indurimento, provocato dall'aggiunta di Na_2SO_4 , sarebbe strettamente legata alla formazione di solfato di calcio ed idrossido di sodio secondo la seguente reazione:



Tale reazione ha, infatti, il duplice effetto di produrre solfato di calcio e di aumentare il pH della soluzione [59].

L'aumento di pH accelera le reazioni (4.2) e (4.3) e quindi la formazione delle fasi responsabili dell'indurimento [2,3,59]. Inoltre, il solfato di calcio prodotto può dar luogo alla formazione di ettringite (come mostrato in Fig.4.55). Quest'ultima, a causa del grande volume specifico, provoca un rapido aumento della frazione solida [59] e, quindi, della resistenza a compressione.

CONCLUSIONI

TEMA A.

I risultati sperimentali mostrano che i campioni AP40 e RKKP risultano bioattivi con cinetiche di deposizione dell'idrossicarbonatoapatite molto simili: sette giorni di immersione in SBF sono sufficienti a far depositare, sulla superficie, uno strato di HCA.

L'Analisi Termica Differenziale su campioni ridotti in polvere, mostra per entrambi la presenza di due temperature di transizione vetrosa e due picchi esotermici relativi alla cristallizzazione di due fasi: fluorapatite e wollastonite, che si formano a seguito di uno smescolamento in fase amorfa.

Nel caso del vetro RKKP la presenza dell'ossido di tantalio, catalizzatore per la nucleazione della fase fosfatica amorfa, porta in seguito a cristallizzazione, ad una microstruttura più fine, come mostrano i risultati ottenuti in Microscopia.

Sottoponendo i campioni a trattamenti nell'intervallo di transizione vetrosa, le modifiche microstrutturali così indotte non ne influenzano la risposta bioattiva.

Al fine di ottimizzare la produzione di un vetroceramico, il campione RKKP è stato sottoposto a due differenti trattamenti termici. Una cristallizzazione "non isoterma" ottenuta tramite trattamento termico condotto alla velocità di riscaldamento di 10°C/min fino alla temperatura di 1050°C (campione RKKP NIT) e una cristallizzazione "isoterma" (campione RKKP IT) così ottenuta:

- fusione del campione RKKP a 1400°C
- trattamento 2h a 1250°C del fuso (temperatura di Solidus)
- tempra

Per quanto riguarda i Raggi X relativi al campione RKKP NIT, essi mostrano la presenza dei picchi di cristallizzazione della fluorapatite e della wollastonite. Per quanto riguarda invece lo spettro relativo al campione RKKP IT è possibile notare sostanzialmente la presenza dei picchi relativi alla sola fase fosfatica. I risultati ottenuti in Microscopia lasciano supporre una differente cristallizzazione per i due campioni: per quanto riguarda il campione RKKP NIT la cristallizzazione è preceduta da uno smescolamento in fase amorfa, mentre per il campione RKKP IT, la cristallizzazione avviene da una sola fase. Per i due campioni, infine, è possibile notare una differente risposta a seguito del trattamento in SBF.

In particolare, le bande relative ai movimenti del gruppo PO₄ (indice della formazione di HCA sulla superficie dei campioni) risultano più intense per il campione RKKP IT rispetto a quello NIT.

Pertanto, i differenti trattamenti termici effettuati per la cristallizzazione dei campioni, ne influenzano la risposta bioattiva.

I risultati ottenuti tramite Spettroscopia Infrarossa sono confermati dalle analisi SEM e EDS effettuate sui due campioni RKKP IT e RKKP NIT dopo vari giorni di immersione in SBF.

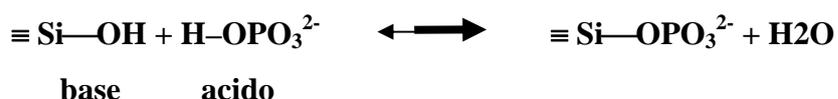
Tali risultati possono essere spiegati alla luce proprio del differente trattamento termico realizzato per la cristallizzazione dei campioni.

Quando il vetro RKKP viene fatto cristallizzare in modo isoterma, l'unica fase cristallina formatasi è quella fosfatica che allontana dalla residua fase amorfa gruppi PO₄.

La giustificazione dell'aumento di bioattività deriva da due fattori:

- Allontanamento di gruppi PO₄ dalla matrice silicatica amorfa a seguito della cristallizzazione come fluoroapatite.
- Aumento del rapporto Na₂O-CaO, nella fase silicatica amorfa, dovuto alla segregazione preferenziale del calcio nella fase fosfatica cristallina.

Infatti, l'allontanamento dei gruppi PO₄ determina una riduzione dell'acidità della fase amorfa silicatica che sposta verso destra l'equilibrio della reazione nel IV stadio del meccanismo di formazione di HCA:



Per quanto riguarda la rimozione selettiva di ioni calcio, essa determina una riduzione della durabilità della matrice amorfa silicatica che risulta, pertanto, più reattiva sia nella reazione di lisciviazione che in quella di attacco ai ponti silossanici (primi due stadi del meccanismo di formazione di HCA).

Nell'ambito dello studio della bioattività del sistema vetroso 2.5CaO·2SiO₂, attraverso l'utilizzo del Metodo Differenziale e di quello Dinamico, i risultati ottenuti mostrano che nel caso del Metodo Dinamico occorrono tempi minori affinché il campione risulti uniformemente ricoperto di uno strato di HCA.

Tale risultato può essere spiegato considerando l'effetto che il continuo ricambio di soluzione ha sulla cinetica degli stadi del meccanismo di formazione dell'idrossiapatite.

Il ricambio continuo fa sì che il primo stadio (lisciviazione) sia governato da un regime convettivo forzato, pertanto, all'aumentare della portata aumenta il coefficiente di scambio di materia e conseguentemente la velocità della reazione.

L'aumento della portata ha invece due effetti contrastanti sul secondo stadio (attacco ai ponti silossanici). Da un lato, infatti, favorisce lo scambio di materia all'interfaccia, necessario nel III stadio per la formazione di uno strato di gel di silice, dall'altro il continuo ricambio di soluzione tende a far mantenere il valore del pH della soluzione prossimo alla neutralità e questo sfavorisce la seconda reazione che avviene per valori di pH prossimi a 10.

Il terzo stadio del meccanismo di formazione di HCA è sfavorito da un aumento di portata, infatti, l'allontanamento maggiore di silice solubile ostacola la condensazione e la riprecipitazione di SiO_2 sulla superficie del campione.

Infine, per quanto riguarda il quarto stadio, l'efficienza della reazione dipende dalla concentrazione di ioni Ca^{2+} e PO_4^{3-} . Un continuo ricambio di soluzione potrebbe mantenere costante la concentrazione di ioni PO_4^{3-} al suo valore massimo corrispondente a quello del SBF.

Per quanto riguarda gli ioni calcio bisogna considerare che essi sono presenti nella composizione ionica del SBF e vengono anche prodotti nel I stadio. L'aumento della portata, con il conseguente aumento della velocità del I stadio, porta ad un rilascio maggiore di ioni calcio in soluzione.

Se il ricambio di soluzione non è sufficiente ad allontanare gli ioni in eccesso, tale effetto, combinato con piccole variazioni nella concentrazione di ioni PO_4^{3-} , può favorire il IV stadio.

Al contrario un rapido ricambio di soluzione può portare a valori costanti di entrambe le concentrazioni di ioni Ca^{2+} e PO_4^{3-} , pertanto, in tal caso non ci si aspetta alcuna influenza sul IV stadio.

In conclusione, la più rapida deposizione di idrossiapatite nel Metodo Dinamico rispetto a quello Differenziale, può essere giustificata considerando un incremento nelle velocità degli stadi I, II e IV del meccanismo di formazione di HCA.

In particolare, l'apatite cristallina si forma più rapidamente sulla superficie dei campioni trattati con il Metodo Dinamico per valori di portata pari a 6ml/h, in quanto un ulteriore aumento di portata limita gli stadi II e III.

TEMA B.

I risultati sperimentali indicano che è possibile ottenere, attraverso l'uso del Metodo Biomimetico, la formazione di uno strato di idrossicarbonatoapatite sulla superficie e all'interno dei pori di idrogeli polielettroliti, conferendo a questi ultimi proprietà bioattive.

In particolare, i risultati ottenuti in Microscopia e attraverso l'analisi EDS dei campioni 0.4 METAA e 1.4 METAA suggeriscono che il meccanismo di formazione è simile a quello noto per i vetri bioattivi: la formazione di uno strato amorfo di fosfato di calcio in cui cristallizza l'idrossiapatite.

Nel caso dei polimeri l'interfaccia silicatica, tra il fosfato e il polimero stesso, si forma grazie ai prodotti della reazione della soluzione fisiologica e del vetro G utilizzato nel primo stadio del metodo biomimetico.

La proprietà di swelling, tipica degli idrogeli, viene modificata dopo l'applicazione del Metodo Biomimetico, in questo caso, infatti, si ottengono valori più bassi del rapporto di swelling, tale risultato è stato attribuito alla formazione dello strato fosfatico sulla superficie dei campioni.

In particolare, sono stati valutati i rapporti di swelling relativi ai campioni 0.4 METAA e 1.4 METAA immersi in acqua dopo esposizione ad SBF in presenza e in assenza del vetro G.

In presenza del vetro G l'andamento del rapporto di swelling è molto differente da quello ottenuto in assenza del vetro.

Quando gli idrogeli vengono immersi in soluzioni elettrolitiche le loro proprietà variano in funzione della natura delle specie ioniche. Pertanto, le differenze nei rapporti di swelling possono essere attribuite proprio ai prodotti ionici delle reazioni del vetro G con SBF.

Tale modifica può essere giustificata tenendo conto di due fattori: l'arricchimento della soluzione di SBF in ioni calcio modifica l'attività ionica dello stesso SBF, mentre la formazione di gel di silice sulla superficie dei campioni modifica l'idrofilicità di questi ultimi.

Infine, una valida alternativa al Metodo Biomimetico è la realizzazione di un composito a matrice pHEMA e contenente nanoparticelle di gel di silice bioattive. I risultati sperimentali ottenuti mostrano, infatti, una risposta bioattiva del composito a seguito del trattamento in SBF e un aumento nel rapporto di swelling.

L'analisi FT-IR e la perdita della trasparenza dei campioni prodotti, suggeriscono la presenza nel composito di due fasi distinte, una ricca in pHEMA e l'altra ricca in SiO₂.

In particolare, il rapporto di swelling del composito risulta maggiore rispetto al pHEMA a causa della presenza di silice idrata che ne aumenta l'idrofilicità, causando un aumento del rapporto di swelling.

La deposizione sulla superficie del composito di uno strato di idrossiapatite carbonata è stata valutata attraverso l'analisi FT-IR, i risultati ottenuti sono confermati dalle analisi SEM e EDS: dopo 24 giorni di trattamento in SBF la superficie del campione appare uniformemente ricoperta da cristalli globulari di apatite.

TEMA C.

I risultati sperimentali mostrano che l'aggiunta di solfato di sodio in cementi calce-pozzolana ne aumenta la resistenza a compressione, a causa di una riduzione dei tempi di indurimento.

Lo spettro di Diffrazione dei Raggi X mostra la scomparsa dei picchi relativi alla fase C_4AH_{13} , la riduzione dei picchi relativi alla fase $Ca(OH)_2$ e la comparsa dei picchi relativi all'ettringite.

E' stato ipotizzato che l'accelerazione del processo di indurimento è strettamente legata alla reazione dell'attivatore con la portlandite $Ca(OH)_2$. Tale reazione, infatti, porta alla formazione di solfato di calcio e di idrossido di sodio, provocando quindi un aumento del pH a valori maggiori di 9. L'ambiente fortemente alcalino accelera l'attacco ai silicoalluminati amorfi presenti nella pozzolana e, di conseguenza, la formazione di nuove fasi idrate, quali silicati di calcio idrati o alluminati di calcio idrati, responsabili dell'indurimento. In particolare, il solfato di calcio, prodotto dalla reazione tra la portlandite e l'attivatore, dà luogo alla formazione di ettringite, visibile negli spettri di Diffrazione dei Raggi X, che, a causa del grande volume specifico, provoca un rapido aumento della frazione solida e, quindi, della resistenza a compressione.

BIBLIOGRAFIA

- [1] P.W. Mac Millan, “*Glass Ceramics*”, Academic Press London and New York 1979;
- [2] A.Paul, “*Chemistry of Glasses*”, Chapman and Hall, London New York ,1990;
- [3] H. Rawson, “*Inorganic Glass-Forming Systems*”, Academic Press, London and New York, 1967;
- [4] “*Introduction to Glass Science*”, edited by L.D. Pye, H.J. Stevens and W. LaCourse, Plenum Press, New York-London, 1972;
- [5] G.O. Jones “*Glass*”, Chapman et Hall LTD, 1971;
- [6] C.N.R.Rao K.J. Rao, “*Phase Transitions in Solids*”, Mc Graw Hill, 1978;
- [7] J. Zarzycki, “*Les Verres et L’Etat Vitreux*”, Masson, Paris, 1982;
- [8] L.L. Hench and S.W. Freiman, “*Advances in Nucleation and Crystallization in Glasses*”, The American ceramic Society, 1982;
- [9] “*Nucleation and Crystallization in Liquids and Glasses*”, ed. M.C. Weinberg, The American ceramic Society, 1992;
- [10] C.J.Brinker, “*Sol-Gel Science: the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*”, ed. C.J.Brinker and G.W.Sherer, Academic Press, Boston 1990;
- [11] “*Glass and Glass Ceramics from Gels*”, Proceeding of the First Workshop on Glass and Glass-Ceramics from Gels, Ed. V. Gottardi, J. Non-Cryst. Solids, vol. 48, 1982;
- [12] “*Advanced Materials from Gels*”, Proceeding of the Sixth Workshop on Glass and Glass-Ceramics from Gels, Ed. L. Esquivias, J. Non-Cryst. Solids, vol. 147&148, 1992;
- [13] W. Stöber, A.Fink, “*Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range*”, J. of Colloid and Interface Science, 26, 62-69, 1968;
- [14] G.H.Bogush, M.A.Tracy and C.F.Zukosky, “*Preparation of Monodisperse Silica Particles: Control of Size and Mass Fraction*”, J. Non-Crystalline Solids, 104, 95-106, 1988;

- [15] L.L. Hench “*The beginning*”, CRC Handbook of Bioactive Ceramics, CRC Press Boca Raton Ann Arbor, Boston, vol. I, 7-24;
- [16] Kokubo T., “*Novel bioactive materials derived from glasses*”, Bol. Soc. Esp. Ceram. Vid. (Proc. XVI Int. Cong. Glass, Madrid, Vol.1), 31-C1, 119-137, 1992;
- [17] Hench L.L., “*Bioceramics: from concept to clinic*”, J. Am. Ceram. Soc., 74 (7),1487-510, 1991;
- [18] Cao W., Hench L.L., “*Bioactive Materials*”, Ceramics International, 22, 493-507,1996;
- [19] L.L. Hench, “*Sol-Gel Materials for Bioceramics Applications*”, Current Opinion Solid State Material Science, 2, 604-606, 1997;
- [20] Hench L.L., West J.K., “*Biological Application of Bioactive Glasses*”, Life Chemistry Reports, 13,187-241, 1996;
- [21] M.Vallet-Regi, A.M.Romero, C.V.Ragel, R.Z.LeGeros, “*XRD, SEM, EDS and FTIR studies of in vitro growth of an apatite-like layer on sol-gel glasses*”, Journal of Biomedical Materials Research, 44, 416-421, 1999;
- [22] Izquierdo-Barba, A. J.Salinas, M.Vallet-Regi, “*Effect of the continuous solution exchange on the in vitro reactivity of a CaO-SiO₂ sol-gel glass*”, Journal of Biomedical Materials Research, 51, 191, 2000;
- [23] A.Ràmila, M.Vallet-Regi, “*Static and dynamic in vitro study of a sol-gel glass bioactivity*”, Biomaterials, 22, 2301-2306, 2001;
- [24] S.Falaize, S.Radin, P.Ducheyne, “*In vitro behaviour of silica based xerogels intended as controlled release carriers*”, J. Am. Ceram. Soc., 82, 969-976, 1999;
- [25] D.C.Greenspan, J.P.Zhong, “*The effect of crystallisation on the degradability of sol-gel bioactive glasses*”, In “Trans 25th annual meeting Soc Biomater 1999”, Vol XXII, 346;
- [26] R.Ugo, “*Analisi chimica strumentale L’Editrice scientifica*”, L.G.Guadagni Milano, Cap. 11, 1972;
- [27] M.I.Pope and M.D. Judd, “*Differential Thermal Analysis*”, Heyden, London, 1977;
- [28] M.E. Brown, “*Introduction to Thermal Analysis*”, Chapman and Hall, London & New York, 1988;

- [29] W.W. Wendlandt, *“Thermal Analysis”*, Third Edition Chemical Analysis, vol. 19, John Wiley and Sons, New York, 1986;
- [30] A.R. West, *“Solid State Chemistry and its Applications”*, John Wiley & Sons, New York, Cap. 3 e 5, 1985;
- [31] A. Roulin-Moloney, *“Fractography and failure mechanism of polymers and composites”*, London Elsevier Applied Sciences Publishers, Cap 10, 1989;
- [32] A. R. West, *“Solid State Chemistry and its Applications”*, John Wiley & Sons, New York 1985;
- [33] M.M. Woolfson, *“An Introduction to X-ray Crystallography”*, Cambridge University Press, 1970;
- [34] R. Zanetti, G. Celotti, *“Elementi di strutturistica chimica diffrattometrica”*, Piccin Editore Padova, Cap. V, X, XI;
- [35] P. Scardi, *“A new whole powder pattern approach”*, Cap. 24 in X-ray Powder Diffraction Analysis of Real Structure of Matter, eds. H. J. Bunge, J. Fiala. R. L. Snyder (IUCR series, Oxford Univ. Press, 1999), 570-596;
- [36] H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, 2, 65-71, 1969;
- [37] C. Giacovazzo, H. L. Monaco, D. Viterbo, *“Fundamentals of Crystallography”*, Oxford Univ. Press, 1992;
- [38] Rosengren Å., Oscarsson S., Mazzocchi M., Krajewski A., Ravaglioli A., *“Protein adsorption onto two bioactive glass-ceramics”*, *Biomaterials*, 24, 147-155, 2003;
- [39] James P.F., Iqbal Y., Jais U.S., Jordery S., Lee W.E., *“Crystallization of silicate and phosphate glasses”*, *J. Non-Cryst. Solids*, 219, 17-29, 1997;
- [40] A. Costantini, F. Branda, A. Buri *“Thermal properties and devitrification behaviour of (2-x)CaO.x/3Y₂O₃.2SiO₂ glasses”* *J. Eur. Ceram. Soc.*, 15, 1025, 1995;
- [41] Costantini A., Luciani G., and Branda F., *“Thermal and devitrification behaviour of (2.5-x)CaOx/3In₂O₃2SiO₂ Glasses”*, *Thermochim. Acta*, 372, 67-74, 2001;
- [42] F. Branda, G. Luciani, B. Silvestri, M. Colella, A. Costantini, A. Ravaglioli, A. Piancastelli, *“Influence of Ta₂O₅ Addition on the*

- Crystallization Behaviour of a Bioactive Glass (AP40)*”,
Phys.Chem.Glasses, in print;
- [43] Simon I. and McMahon H.O., “*Study of some binary silicate glasses by means of reflection in Infrared*”, J. Am. Cer. Soc., 36 , 160-164, 1953;
- [44] Kim Y., Clark A.E. and Hench L.L., “*Early stages of calcium-phosphate formation in bioglasses*”, J. Non-Cryst. Solids, 113, 195-202, 1989;
- [45] A.E.Clark, C.g.Pantano, L.L.Hench, “*Auger Spectroscopic Analysis of Bioglass Corrosion Films*”, J.Am.Cer.Soc., 59 , 37-39, 1976;
- [46] Bird RB, Stewart WE, Lightfoot EN, “*Transport phenomena.*”, New York: John Wiley and Sons, 1960;
- [47] Ramila A, Vallet-Regi M., “*Static and dynamic in vitro study of a sol-gel glass bioactivity*”, Biomaterials, 22, 2301-2306, 2001;
- [48] Izquierdo-Barba I, Salinas AJ, Vallet-Regi M., “*Effect of the continuous solution exchange on the in vitro reactivity of a CaO-SiO₂ sol-gel glass*”, J Biomed Mater Res; 51, 191-199, 2000;
- [49] F.Rosso, A.Barbarisi, M.Barbarisi, O.Petillo, S.Margarucci, A.Calarco, G.Peluso, “*New electrolite hydrogels for biomedical applications*”, Mat.Sci.Eng.C, 23, 371-376, 2003;
- [50] O.Wichterle. D.Lim, Nature, vol.185 8, 117, 1960;
- [51] P.A.Netti, J.C. Shelton, P.A.Revell, C.Pirie, S.Smith, L.Ambrosio, L.Nicolais, W.Bonfield, Biomaterials, vol 14, Issue 14, 14-19, 1993;
- [52] M. Tanahashi, T. Yao, T. Kokubo, M. Minoda, T. Miyamoto, T. Nakamura and T. Yamamuro, “*Apatite coated on organic polymers by biomimetic process: improvement in adhesion to substrate by HCl treatment*”, J. Mater. Sci. Mater. Med., 319, 1995;
- [53] A.B. Scranton, B. Rangarajan and J. Klier, “*Biomedical applications of polyelectrolytes*”, Advances in Polymer Science, 122, 1, 1995;
- [54] N.P. Bansal, J. Mat. Sci., 27, 2922, 1992;
- [55] Y. Huang, Z. Jiang, W. Schwieger, Chem. Mater., 11, 1210, 1999;
- [56] P. Hajji, L. David, J.F. Gerard, J.P. Pascault, G. Vigier, J. Polym. Sci. B: Polym. Phys., 37, 3172, 1999;

- [57] M.Collepari, “*La produzione del calcestruzzo Antico e Moderno*”, Atti del Convegno 182-192, Calcestruzzi Antichi e Moderni, Bressanone, 1993;
- [58] C.Shi, R.L.Day, Pozzolanic, “*Reaction in the Presence of Chemical Activators*”, Part I, Reaction Kinetics, Cement and Concretes Research, 30, 51-58, 2000;
- [59] C.Shi, R.L.Day, “*Pozzolanic Reaction in the Presence of Chemical Activators*”, Part II, Reaction Products and mechanism, Cement and Concretes Research, 30, 607-613, 2000;
- [60] H.G.Midgley, “The Determination of Calcium Hydroxide in Set Portland Cements”, Cem. Concr. Res., 9, 77-82, 1979.

INDICE

INTRODUZIONE	2
CAPITOLO 1	9
MATERIALI VETROSI	9
1.1 VETRI.....	9
1.2 LA TRANSIZIONE VETROSA.....	13
1.3 SISTEMI VETROSI DI OSSIDI INORGANICI.....	16
1.3.1 <i>Struttura</i>	16
1.3.2 <i>Ossidi Formatori, Modificatori e Intermedi</i>	19
1.4 TRANSIZIONI DI FASE NEI SISTEMI VETROSI.....	23
1.4.1 <i>Cristallizzazione</i>	23
1.4.2 <i>Smescolamento in Fase Amorfa</i>	25
1.4.3 <i>Smescolamento dovuto alla Presenza di Ossidi</i>	27
1.5 VETROCERAMICI.....	30
1.6 TECNICHE DI PREPARAZIONE.....	33
1.6.1 <i>Fusione e Tempra</i>	33
1.6.2 <i>Processo Sol-Gel</i>	33
CAPITOLO 2	40
DURABILITÀ CHIMICA DEI VETRI	40
2.1 DURABILITÀ CHIMICA.....	40
2.2 REAZIONI DEL VETRO IN SOLUZIONI ACQUOSE.....	41
2.3 VETRI SILICATICI.....	44
2.4 FATTORI CHE INFLUENZANO LA DURABILITA'.....	46
2.4.1 <i>Rapporto: Area Superficiale Campione / Volume Soluzione</i>	46
2.4.2 <i>Soluzione Lisciviante: Natura e Frequenza di Ricambio</i>	47
2.4.3 <i>Temperatura</i>	49
2.4.4 <i>Composizione Chimica del Vetro</i>	49
2.5 STABILITA' DEI SISTEMI VETROSI IN SOLUZIONE.....	52

2.6 LA BIOATTIVITA'	54
2.7 METODI DI VALUTAZIONE DELLA BIOATTIVITÀ IN VITRO	63
2.7.1 Metodo Differenziale	63
2.7.2 Metodo Dinamico	66
2.8 METODO BIOMIMETICO	68
CAPITOLO 3	71
TECNICHE SPERIMENTALI	71
3.1 SPETTROSCOPIA INFRAROSSA	71
3.2 ANALISI TERMICA DIFFERENZIALE	74
3.3 TERMOGRAVIMETRIA	81
3.4 MICROSCOPIA ELETTRONICA A SCANSIONE E SPETTROSCOPIA A DISPERSIONE DI ENERGIA (SEM-EDS)	84
3.5 DIFFRAZIONE DEI RAGGI X	88
CAPITOLO 4	92
RISULTATI SPERIMENTALI	92
4.1 TEMA A	92
BIOATTIVITÀ DI VETRI SILICATICI	92
4.1.1 <i>Influenza della Composizione e della Microstruttura sulla Bioattività di Sistemi Vetrosi</i>	92
4.1.2 <i>Modulazione della Microstruttura: Trattamenti Termici nell'Intervallo di Transizione Vetrosa</i>	92
4.1.3 <i>Modulazione della Microstruttura: Realizzazione di Vetroceramici</i>	101
4.1.4 <i>Valutazione della Bioattività</i>	105
4.1.5 <i>Valutazione della Bioattività del Vetro 2.5CaO·2SiO₂ in un Flusso Stazionario di SBF</i>	117
4.1.6 <i>Valutazione della Bioattività del Campione 2.5CaO·2SiO₂ trattato con il Metodo Differenziale</i>	117
4.1.7 <i>Valutazione della Bioattività del Campione 2.5CaO·2SiO₂ trattato con il Metodo Dinamico</i>	119

4.2 TEMA B	131
BIOATTIVITÀ DI IDROGELI POLIMERICI	131
4.2.1 <i>Applicazione del Metodo Biomimetico</i>	131
4.2.2 <i>Produzione di un Materiale Composito a Matrice pHEMA</i> <i>contenente Nanoparticelle di Gel di Silice</i>	140
4.3 TEMA C	150
INDURIMENTO DI CEMENTI CALCE-POZZOLANA IN PRESENZA DI Na_2SO_4 ..	150
 CONCLUSIONI	 156
 BIBLIOGRAFIA	 163