



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E MATERIAIS

Ronald Alexandre Pereira

**CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA E QUÍMICA DE BIOCIMENTOS DE FOSFATO
DE CÁLCIO**

Fortaleza – CE

2013

Ronald Alexandre Pereira

**CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA E QUÍMICA DE BIOCIMENTOS DE FOSFATO
DE CÁLCIO**

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Metalúrgica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará como obtenção do título de Engenheiro Metalúrgico.

Orientador: Prof^o Dr. Ricardo Emílio Ferreira Quevedo Nogueira.

Co-Orientador: Prof^o Dr. José Sílvio Veras Albuquerque

Fortaleza – CE

2013

Ronald Alexandre Pereira

**CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA E QUÍMICA DE BIOCIMENTOS DE FOSFATO
DE CÁLCIO**

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Metalúrgica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará como obtenção do título de Engenheiro Metalúrgico.

Aprovada em ___/___/_____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Ricardo Emílio Ferreira Quevedo Nogueira (Orientador)
Universidade Federal do Ceará

Prof. Dr. Enio Pontes de Deus
Universidade Federal do Ceará

Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva
Universidade Federal do Ceará

Dedico este trabalho a minha mãe Lenir Alexandre Cunha por todo o sacrifício que fez para eu chegar ao fim dessa jornada e por me ensinar a ter o caráter e a dignidade que tenho hoje e ela sempre será o grande pilar que sustenta minha vida. Ao meu Pai Francisco Alberto Gomes Pereira, minha irmã Rochelly Alexandre Cunha Pereira, a minha Avó Elizabeth Alexandre Cunha, a Família Moreira Campos em especial ao Prof^o. Dr. José Maria, Dona Zezé e Dr. Cid, aos meus Professores do Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais e aos meus amigos de Faculdade que estiveram comigo em todos os momentos difíceis dessa trajetória. Vocês também fazem parte disso!

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus, pois tenho absoluta certeza de que Ele me ajudou de todas as formas que Lhe foi possível, pois sabe que minha fé é inextinguível. Aos meus colegas de sala que me ajudaram muito nessa jornada difícil, que com toda certeza, irão levar o nome da nossa universidade com muita competência. A todos os professores do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, pois eles foram o alicerce de todo o conhecimento que adquiri nesse período de graduação ao meu orientador Prof. Dr. Ricardo Emílio e Co-orientador José Silvio Veras Albuquerque. Durante essa jornada vivi momentos felizes e também tensos e angustiantes, mas que, no fim, valeram a pena cada dia.

*“Nunca desista dos seus sonhos,
nunca deixe ninguém dizer que você não pode
conseguir uma coisa, confie em Deus.”*

RESUMO

Materiais à base de biocimentos de fosfato de cálcio vêm sendo bastante estudados nos últimos anos, principalmente para aplicações tecnológicas na área de saúde, com o intuito de substituir o enxerto ósseo autógeno em cirurgias ortopédicas e odontológicas. Dependendo do processo de fabricação utilizado para obtenção de biocimento de fosfato de cálcio suas propriedades apresentam características físico-químicas diferentes. Sulfato de Cálcio pode ser adicionado a esses biocimentos visando diminuir o seu tempo de pega e melhorar sua resistência mecânica. Este trabalho teve como objetivo realizar ensaios de caracterização térmica e química de um biocimento de fosfato de cálcio com diferentes adições de sulfato de cálcio Di-hidratado. Foram realizadas ensaios de Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC), Termogravimetria (TG), Espectroscopia de Infravermelho e Difração de raios X. Os resultados do estudo do comportamento térmico por DSC não evidenciaram nenhuma mudança de fase. A análise termogravimétrica verificou uma pequena perda de massa contínua no intervalo de 25°C a 600°C associada à perda de água e material inorgânico. No ensaio de Espectroscopia de Infravermelho foi constatada a presença de grupos funcionais característicos dos sulfatos e fosfatos. A análise dos difratogramas de raios X mostra que os biocimentos com adições de 0%, 10 %, 30% e 50% de Sulfato de Cálcio são constituídos basicamente pelas fases Brushita, β -TCP (Fosfato Tricálcio) e Sulfato de Cálcio Di-hidratado (Gesso).

Palavras Chave: Biocimento, fosfato de cálcio, β -TCP, sulfato de cálcio.

ABSTRACT

Biomaterials based on calcium phosphate cements have been extensively studied in recent years, mainly for technological applications in healthcare, in order to replace autogenous bone graft in orthopedic and dental surgery. Depending on the manufacturing process used for obtaining the calcium phosphate biocement they can exhibit different properties and physicochemical characteristics. Calcium sulfate can be added to these biocements in order to reduce their setting time and improve their mechanical strength. This study aimed to conduct thermal and chemical characterization of a calcium phosphate biocement with different additions of calcium sulphate di-hydrate. Differential Scanning Calorimetry (DSC), thermogravimetry (TG), infrared spectroscopy and X-ray Diffraction were the techniques employed. Results of the study of the thermal behavior by DSC did not show any phase change. Thermogravimetric analysis found a small loss of solid mass in the range 25 °C to 600 °C associated with loss of water and inorganic material. Infrared Spectroscopy confirmed the presence of functional groups characteristic of sulfates and phosphates. The analysis of X-ray diffraction shows that biocements with additions of 0%, 10%, 30% and 50% calcium sulfate are essentially constituted by the phases: brushite, β -TCP (tricalcium phosphate) and calcium sulfate dihydrate (gypsum).

Keywords: Biocement, calcium phosphate, β -TCP, calcium sulfate.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - ESTRUTURA DO ESQUELETO HUMANO E APLICAÇÕES DOS BIOMATERIAIS..	16
FIGURA 2 - GRÁFICO DE REPRESENTAÇÃO DE ENSAIO DE TERMOGRAVIMETRIA.....	24
FIGURA 3 - EQUAÇÃO DA LEI DE BRAGG	29
FIGURA 4 - FLUXOGRAMA OS ENSAIOS REALIZADOS.....	30
FIGURA 5 – GRÁFICO DE DSC DO BIOCIMENTO BC-00.	33
FIGURA 6 – GRÁFICO DE DSC DO BIOCIMENTO BC-10.	34
FIGURA 7 – GRÁFICO DE DSC DO BIOCIMENTO BC-30.	34
FIGURA 8 – GRÁFICO DE DSC DO BIOCIMENTO BC-50.	35
FIGURA 9 – GRÁFICO DE TG DO BIOCIMENTO BC-00.....	36
FIGURA 10 – GRÁFICO DE TG DO BIOCIMENTO BC-10.....	36
FIGURA 11 – GRÁFICO DE TG DO BIOCIMENTO BC-30.....	37
FIGURA 12 – GRÁFICO DE TG DO BIOCIMENTO BC-50.....	40
FIGURA 13 – AMOSTRAGEM DE PERDA DE MASSA DOS BIOCIMENTOS.....	41
FIGURA 14 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO BIOCIMENTO BC-00	42
FIGURA 15 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO BIOCIMENTO BC-10.	41
FIGURA 16 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO BIOCIMENTO BC-30.	41
FIGURA 17 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO BIOCIMENTO BC-50.....	42
FIGURA 18 – GRÁFICO DE IR DO BIOCIMENTO BC-00.	43
FIGURA 19 – GRÁFICO DE IR DO BIOCIMENTO BC-10.	43
FIGURA 20 – GRÁFICO DE IR DO BIOCIMENTO BC-30.	44
FIGURA 21 – GRÁFICO DE IR DO BIOCIMENTO BC-50.	44

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – OCORRÊNCIA DAS CERÂMICAS DE FOSFATO DE CÁLCIO EM SISTEMAS BIOLÓGICOS.	17
TABELA 2 – FATORES QUE AFETAM AS PROPRIEDADES DAS PASTAS DE CIMENTO.....	
TABELA 3 – FOSFATOS DE CÁLCIO POSSÍVEIS DE SEREM PRECIPITADOS EM TEMPERATURA AMBIENTE OU CORPÓREA	21
TABELA 4 – COMPOSTOS USADOS EM COMPOSIÇÕES DE BIOCIMENTOS.....	22
TABELA 5 – COMPOSIÇÃO DE MASSAS DAS AMOSTRAS.....	41

LISTA DE ABREVIATURAS

DRX – Difração de Raios X
DSC – Análise Térmica Exploratória
DTA – Análise Térmica Diferencial
TG – Termogravimetria
DTG – Derivada da Termogravimetria
IR – Infravermelho
 α -TCP – Alfa Fosfato Tricálcio
 β -TCP – Beta Fosfato Tricálcio
CFC – Cimento de Fosfato de Cálcio
HA – Hidroxiapatita
BV – Vidro Biotativo
A-W – Vitro Cerâmico
CB – Composto Bioativo
CaP – Fosfato de Cálcio
PE - Polietileno
PLA - Políácido Láctico
 Al_2O_3 – Alumina
 Zr_2O_3 – Zircônia
 $\alpha - Al_2O_3$ – Alumina densa
 TiO_2 – Dióxido de Titânio
CC - Carbonato de cálcio
MCPM - Di-hidrogenofosfato de Cálcio Monoidratado
TTCP – Fosfato Tetracálcio
DCPD – Fosfato Dicálcio Di-hidratado (Brushita)
 $Ca(OH)_2$ — Hidróxido de Cálcio
 SO_4^{-3} – Sulfato
HA, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ — Hidroxiapatita
CSD, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ - Gesso
 H_2O - Água

PO_4^{-3} – Fosfato

CO_2 – Dióxido de Carbono

BC – 00 - Biocimento com 0 % de Sulfato de Cálcio

BC – 10 - Biocimento com 10 % de Sulfato de Cálcio

BC – 30 - Biocimento com 30 % de Sulfato de Cálcio

BC – 50 - Biocimento com 50 % de Sulfato de Cálcio

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO.....	14
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1 - BIOMATERIAIS	15
2.2 - BIOCERÂMICAS	17
2.2.1 - <i>Biocimentos de Fosfato de Cálcio</i>	18
2.2.2 - <i>Fosfato Tricálcio – TCP</i>	22
2.2.3 - <i>O sulfato de cálcio como aditivo para biocimentos</i>	22
2.3 - ENSAIO CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	23
2.4 - TERMOGRAVIMETRIA (TG)	24
2.5 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	26
2.6 - ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (IR)	27
3 - MATERIAL E MÉTODOS	30
3.1 - CARACTERIZAÇÃO DO BIOCIMENTO	31
3.1.1 - <i>Calorimetria exploratória diferencial (DSC) e Termogravimétrica (TG)</i> ...	31
3.1.2 - <i>Difração de raios X (DRX)</i>	31
3.1.3 - <i>Espectroscopia de Infravermelho (IR)</i>	31
4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	33
4.1 - CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	33
4.2 - TERMOGRAVIMETRIA (TG).....	35
4.3 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	40
4.4 - INFRAVERMELHO	42
5 - CONCLUSÕES.....	45
6 - TRABALHOS FUTUROS	46
7 - REFERÊNCIAS.....	47

1 - INTRODUÇÃO

Desde seu surgimento no mercado, no início dos anos 80, as cerâmicas de fosfato de cálcio foram consideradas os materiais por excelência para a remodelação e reconstrução de defeitos ósseos. Essa preferência se deve principalmente a suas inigualáveis propriedades de biocompatibilidade, bioatividade e osteocondutividade, o que significa que ao serem implantadas no sítio ósseo, não induzem resposta imunológica; são capazes de ligar-se diretamente ao tecido ósseo e permitem o crescimento do osso ao longo de sua superfície.

Após duas décadas do início de sua aplicação clínica, surgiram registros de algumas desvantagens das cerâmicas de fosfato de cálcio. Elas podem ser encontradas nas formas de blocos ou granulados; os blocos são fabricados com formas pré determinadas e normalizadas, que nem sempre preenchem perfeitamente os defeitos; os granulados apresentam o risco de migrarem além do sítio de implantação, podendo alcançar o tecido mole e provocar reações granulomatosas e até mesmo sua expulsão para fora do organismo.

Essas desvantagens estariam ausentes se o material tivesse, além da composição similar à das cerâmicas de fosfato de cálcio, fosse moldável na forma e dimensões do defeito ósseo que se pretendesse corrigir. Estas possibilidades, e outras de interesse, são apresentadas pelos biocimentos de fosfatos de cálcio.

Biocimentos de fosfato de cálcio são materiais desenvolvidos há aproximadamente uma década, constituídos por um pó e um líquido, os quais, ao serem misturados formam uma pasta que endurece espontaneamente à temperatura ambiente ou corporal como resultado da precipitação de um ou vários fosfatos de cálcio.

As características que tornam os esses biomateriais interessantes para a reconstrução ou remodelação óssea são: facilidade de manipulação e moldagem, sem ter que dar prévia ao enxerto, adaptando-se totalmente à forma da cavidade óssea obtendo um íntimo contato entre o osso e o biocimento desde os primeiros estágios da manipulação.

Além disso, os biocimentos de fosfato de cálcio diferenciam-se dos outros biocimentos ósseos por não se aquecerem durante o processo de endurecimento, evitando assim uma necrose tecidual no sítio de implantação (REGI, 2004).

O objetivo deste trabalho é realizar a caracterização térmica e química de um biocimento de fosfato de cálcio desenvolvido no laboratório de Biomateriais da UFC para aplicações biomédicas, que sofreu adições de diferentes teores de sulfato de cálcio.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Biomateriais

Biomateriais são materiais (sintéticos ou naturais, sólidos ou, às vezes, líquidos) utilizado sem dispositivos médicos ou em contato com sistemas biológicos. Entretanto, na definição clássica, biomaterial é “parte de um sistema que trata, aumenta ou substitui qualquer tecido, órgão ou função do corpo” .

Grande parte dos materiais de uso clínico é enquadrada como biomaterial: próteses, lentes, enxertos, stents, cateteres, tubos de circulação extracorpórea e arcabouços (scaffolds) empregados na engenharia de tecidos .

Os biomateriais devem apresentar propriedades físicas e biológicas compatíveis com tecidos vivos hospedeiros, de modo a estimular uma resposta imunológica adequada, isso caracteriza a biocompatibilidade. Os materiais sintéticos utilizados para esse fim podem ser metais, cerâmicas, polímeros, vidros e compósitos .

Dentre os biomateriais e suas aplicações, podemos citar: os polímeros utilizados em suturas, artérias, veias, cirurgias maxilofacial; os metais empregados na fixação ortopédica e implantes dentários; as cerâmicas aplicadas em ossos, juntas, dentes e os compósitos que aparecem em válvulas cardíacas artificiais e implantes de juntas de joelho .

Os biomateriais podem ser classificados, de acordo com seu comportamento fisiológico em: biotoleráveis, bioinertes, bioativos e reabsorvíveis .

Biotoleráveis, materiais apenas tolerados pelo organismo, sendo isolados dos tecidos adjacentes por meio da formação de camada envoltória de tecido fibroso. Essa camada é induzida por meio da liberação de compostos químicos, íons, produtos de corrosão e outros por parte do material implantado. Quanto maior a espessura da camada de tecido fibroso formado, menor a tolerabilidade dos tecidos ao material. Os materiais biotoleráveis são praticamente todos os polímeros sintéticos, assim como a grande maioria dos metais .

Bioinerte, materiais também tolerados pelo organismo, mas em que a formação de envoltório fibroso é mínimo, praticamente inexistente. O material não libera nenhum tipo de componente ou, mais realisticamente, o que o faz em quantidades mínimas. A quantidade de células fagocitárias na interface é mínima, a resposta fagocítica será passageira e uma fina cápsula tomará lugar após o implante. Em alguns casos, essa camada é praticamente

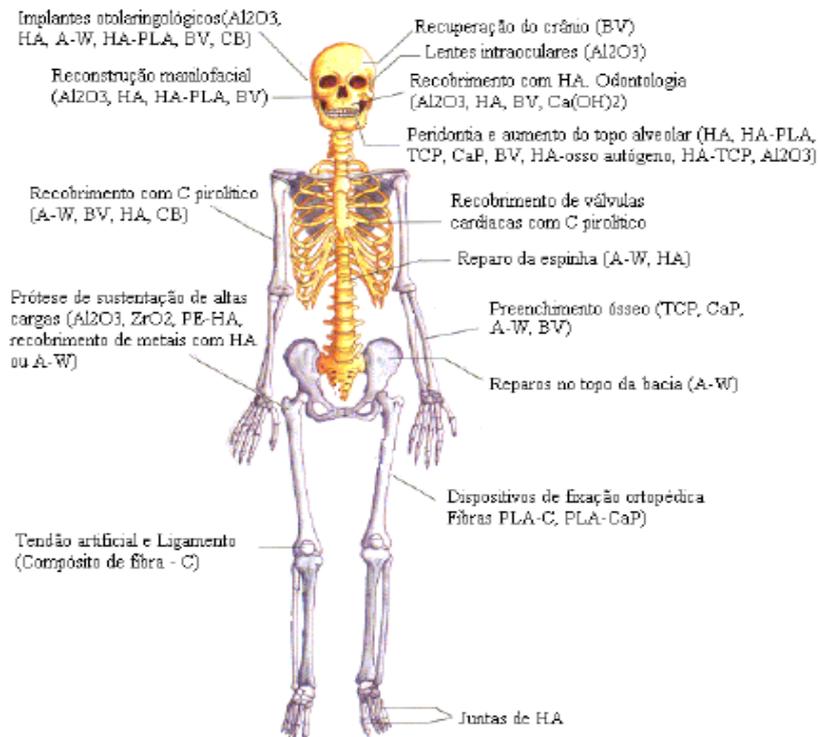
imperceptível. Os materiais bioinertes mais utilizados são alumina, zircônia, titânio e ligas de titânio e carbono .

Materiais reabsorvíveis são aqueles que, após certo período de tempo em contato com os tecidos, acabam sendo degradados, solubilizados ou fagocitados pelo organismo. Tais materiais são extremamente interessantes em aplicações clínicas, em função de ser desnecessária nova intervenção cirúrgica para a retirada do material do implante. Os principais exemplos desses materiais são fosfatos tricálcicos (α e β -TCP), ácido poliláctico e sulfato de cálcio .

Os bioativos são materiais que desenvolvem ligações de natureza química entre material e tecido ósseo. Em função da similaridade química entre esses materiais e a parte mineral óssea, os tecidos ósseos se ligam a eles, permitindo a osteocondução por meio do recobrimento por células ósseas. Os principais materiais dessa classe são os vidros e vitrocerâmicas à base de fosfatos de cálcio e a hidroxiapatita .

Com o desenvolvimento dos biomateriais ocorrido nas últimas décadas, constata-se claramente, a evolução cirúrgica, conforme ilustra a Figura 1 sobre o esqueleto humano e as posições mais usuais de aplicações de implantes com alguns biomateriais. Observa-se na Figura, principalmente as composições de biomateriais como a hidroxiapatita (HA), Fosfato Tricálcico (TCP), Vidros Bioativos (BV), Vitro Cerâmicas (A-W), Compósitos Bioativos (CB), Fosfatos de Cálcio (CaP), Polietileno (PE), Poliacido – Láctico (PLA) (ALBUQUERQUE,2012).

Figura 1 - Estrutura do esqueleto humano e aplicações dos biomateriais.



Fonte : DALMÔNICO, 2011.

2.2 - Biocerâmicas

A utilização de cerâmicas como biomateriais remonta a 1894, quando Dreesman relatou o uso de gesso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) como um possível substituto para ossos. Entretanto, a baixa resistência mecânica e o fato desse material ser reabsorvido pelo organismo, tornam seu uso inviável para implantes ósseos.

A década de 1970 marcou o início do uso sistemático de materiais cerâmicos como biocerâmicos. A alumina densa ($\alpha-Al_2O_3$) foi a primeira, com uso muito difundido nesse período, por se apresentar bioinerte e com elevada resistência mecânica. Outras cerâmicas, como a zircônia (ZrO_2), o dióxido de titânio (TiO_2), os fosfatos de cálcio e as vitrocerâmicas de sílica/fosfato de cálcio, têm uso bastante difundido.

As biocerâmicas citadas na Tabela 1 podem ser usadas no corpo humano, aumentando ou substituindo várias partes danificadas ou doentes do sistema músculo esquelético. Elas são principalmente usadas como substituto ósseo devido à sua biocompatibilidade, baixa densidade, estabilidade química e para os fosfatos de cálcio, principalmente devido à sua semelhança com a fase mineral do osso. (RATNER, 2012)

Tabela 1 – Ocorrência das cerâmicas de fosfato de cálcio em sistemas biológicos.

Fosfato de cálcio	Fórmula Química	Ocorrências
Apatita	$(Ca,Z)_{10}(PO_4,Y)_6(OH,X)_2$, onde Z= Mg^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2} ; Y= HPO_4^{-2} , CO_3^{-2} ; X= Cl^- , F^-	Esmalte, dentina, osso, cálculo dentário, pedras, cálculo urinário, calcificação de tecido mole.
Fosfato octacálcico-OCP	$Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$	Cálculos dentário e urinário.
Monohidrogeno fosfato de cálcio diidratado – DCPD Brushita	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	Cálculo dentário, ossos decompostos.
Fosfato tricálcico – β -TCP	$Ca_3(PO_4)_2$	Cálculos dentário e urinário, pedras salivares, cáries dentárias, calcificação de tecido mole.
Fosfato de cálcio amorfo - ACP	$(Ca,Mg)_7(PO_4,Y)^-$ Y' = P_2O_7 , CO_3^{-2}	Calcificação de tecido mole.
Pirofosfato de cálcio diidratado -CPPD	$Ca_2P_2O_7 \cdot 2H_2O$	Depósitos de pseudo-gotas em fluidos.

Fonte : RATNER, 2004.

Dos vários tipos de ossos, as biocerâmicas são mais aplicadas em dois: o osso trabecular ou esponjoso e o osso cortical. Porém, exceto alumina e zircônia, essas biocerâmicas são mecanicamente frágeis, podem apresentar probabilidades de trincas e baixa tenacidade à fratura .

Dentre as cerâmicas de fosfato de cálcio, atenção especial é dada a HAP com razão Ca/P igual a 1,67, por ser o principal componente presente na fase mineral dos ossos, que é, sem dúvida a mais estudada para as finalidades clínicas, por ser considerada a fase ideal dentro do corpo humano. Em 1920, Albee informou a primeira aplicação médica próspera em humanos e, em 1975, Nery et al. informaram a primeira aplicação odontológica dessas cerâmicas em animais .

2.2.1 - *Biocimentos de Fosfato de Cálcio*

O termo “biocimento de fosfato de cálcio” foi introduzido por Gruninger e Driessens. Segundo eles, um biocimento desse tipo pode ser preparado misturando-se um sal de fosfato

de cálcio com água ou com uma solução aquosa para que se forme uma pasta que possa reagir à temperatura ambiente ou corporal a fim de dar lugar a um precipitado que contenha um ou mais fosfato de cálcio e dê pega por meio do intercruzamento dos cristais deste precipitado. Estes biocimentos estão sendo objeto de intenso estudo nos últimos anos devido à sua potencial utilidade em aplicações biomédicas e também por serem materiais biocompatíveis que endurecem ou pegam no sitio de implantação (REGI,2000) .

As principais vantagens dos biocimentos de fosfato de cálcio são:

- Não é necessário dar forma à cavidade;
- Mínima cavidade;
- O fato de sua preparação ser realizada durante o ato cirúrgico;
- Um ótimo contato entre osso e implante;
- Biocompatibilidade e bioatividade;
- Ausência de aquecimento durante a cura .

Ainda, os biocimentos de fosfato de cálcio devem possuir os requisitos necessários aos biocimentos biomédicos para a aplicação clínica (Lemaitre et al.,1987):

- Ausência de toxicidade;
- Perfeita adesão ao tecido duro;
- Ausência de propriedades alogênicas ou carcinogênicas;
- Fácil manipulação;
- Dar pega e endurecer “in vivo” dentro de um tempo razoável;
- Resistência mecânica apropriada e permanente;
- Reabsorbilidade;
- Condutor e estimulador da formação de novo tecido ósseo;
- Tempos de pega e endurecimento controláveis;
- Não ocorre aquecimento durante a reação de pega (cura) .

As propriedades de um biocimento de fosfato de cálcio, tais como plasticidade inicial, tempo de endurecimento e resistência final podem ser controladas por meio de fatores

inerentes aos componentes do pó e do líquido, à mistura de ambos e às condições de maturação da pasta, como podemos observar na Tabela 2 (Carrodéguas, 2000) .

Tabela 2 – Fatores que afetam as propriedades das pastas de cimento.

Pó	Natureza e pureza dos constituintes sólidos Proporção de mistura dos constituintes sólidos Aditivos (aceleradores, retardadores) Tamanho de partículas
Líquido	Aditivos (aceleradores, retardadores) pH
Mistura	Relação líquido/sólido (L/P)
Maturação	Temperaturas Umidade pH do meio

Fonte: ALBUQUERQUE, 2012.

O primeiro biocimento de fosfato de cálcio desenvolvido se deve a Brown & Chow (1985). Eles encontraram que misturas de pós de fosfato tetracálcico (TTCP) e fosfato dicálcico di-hidratado (DCPD) davam pega ao serem misturados com água, devido à dissolução dos fosfatos de cálcio constituintes e à precipitação de finos cristais de hidroxiapatita, cujo entrelaçamento proporciona a resistência mecânica do material resultante. Dessa forma, Ishikawa et. al., (1994, 1995), Tenhuisen et al., (1996), Fukase et al., (1990), Hong et al., (1991), Constantino et al. (1991), Friedman et al., (1991), Shindo et al. (1993), Takechi et al., (1996), deram continuidade a este estudo e a outros sistemas de CFC. Lemaitre et al., (1987, 1992), Mirtchi et al., (1989, 1990, 1991), Muting et al. (1993), e Bohner et al. (1996) estudaram combinações de β -fosfato tricálcico (β -TCP) com pós ou soluções aquosas de fosfato monocálcico (MCPM) , carbonato de cálcio (CC) e ácido ortofosfórico. Neste sistema, a fase resultante da reação de pega é o DCPD, que pode posteriormente hidrolizar-se à hidroxiapatita por meio da ação dos fluidos corporais .

Por outro lado, Bermudez et al., (1993), Driessens et al., (1993, 1994, 1995), e Fernández et al., (1995), depois de estudar o tempo de pega de 108 possíveis formulações de cimentos de fosfato de cálcio em que só 26 possuíam resistência à compressão superior a 1 MPa, concentraram seus trabalhos no sistema baseado em α -fosfato tricálcico (α -TCP) como

constituente reativo. A reação de pega dos biocimentos de fosfato de cálcio é fixada pelos componentes do cimento em pó. Quando os constituintes do biocimento (sais de fosfato de cálcio) são misturados com o líquido para a reação, eles começam a dissolver na solução, e esta solubilização ocorre até que a composição do líquido encontre um ponto invariante, que é a interseção das isotermas de solubilidade dos componentes no líquido utilizado, ou o ponto de saturação da solução no caso de um único sal de fosfato de cálcio. Quando esse ponto é encontrado, solubilizações adicionais dos sais de fosfato de cálcio só poderão ocorrer se a precipitação de algum fosfato de cálcio, com o qual a solução aquosa está supersaturada, remove íons cálcio e fosfato da solução. O pH do ponto quase invariante determinará o tipo de precipitado, exceto quando se tratar de formas amorfas (ACP I e ACP II), como mostrado na Tabela 3 (DALMONICO,2011).

Tabela 3 - Fosfatos de cálcio possíveis de serem precipitados em temperatura ambiente ou corpórea

Ca/P	Abrev.	Nome	Fórmula	pH
1,35	ACPI	Fosfato de cálcio amorfo I	-	4-9
1,34	ACPII	Fosfato de cálcio amorfo II	-	4-9
0,5	MCPM	Dihidrogenofosfato de cálcio monohidratado	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0-2
1	DCPD	Hidrogenofosfato de cálcio di-hidratado (Brushita)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2-6
1,33	OCP	Fosfato octacálcio	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	5,5-7,0
1,5	CDHA	Hidroxiapatita deficiente em cálcio	$\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5(\text{OH})$	6,5-8,5
1,67	HA	Hidroxiapatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	9,5-12

Fonte : ALBUQUERQUE, 2012.

Os principais compostos utilizados nas composições dos biocimentos observa-se na Tabela 4, junto com as siglas utilizadas para identificá-los em ordem decrescente de caráter ácido .

Tabela 4 – Compostos usados em composições de biocimentos.

Abreviatura	Nome	Fórmula
MCPM	Di-hidrogenofosfato de cálcio monoidratado	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
DCPD	Hidrogenofosfato de cálcio dihidratado (Brushita)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
DCP	Hidrogenofosfato de cálcio (Monetita)	CaHPO_4
OCP	Fosfato octacálcio	$\text{Ca}_8(\text{H}_2\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
TCP (α , β)	Fosfato tricálcio	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
HA	Hidroxiapatita	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$
TTCP	Fosfato tetracálcio	$\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$
CC	Carbonato de cálcio	CaCO_3
CSH	Sulfato de cálcio hemihidratado	$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$

Fonte: ALBUQUERQUE, 2012.

2.2.2 - Fosfato Tricálcio – TCP

Dentre os diferentes fosfatos de cálcio, os mais pesquisados na atualidade são o tricálcio- β e α (TCP- β e α), com fórmula química $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$, devido a sua composição ser muito semelhante à estrutura óssea humana. Os fosfatos tricálcio não são estáveis em solução aquosa ou em presença de umidade, o que leva na atualidade um incremento nas pesquisas sobre estes biocimentos, devido a facilidade de dissolução no meio biológico.

Existem 3 formas de polimórficas de fosfato tricálcio: a baixas temperaturas encontra-se a forma alotrópica TCP- β , a temperaturas acima de 1180 °C até 1430 °C na fase estável TCP- α e a temperaturas superiores a 1430 °C a fase super TCP- α' . Dentre as classes de fosfato de cálcio a que tem despertado bastante interesse pelos centros de pesquisa é o fosfato tricálcio β . Isto pode ser explicado pelas características de bioatividade e pela sua biocompatibilidade. Outra característica que se destaca no fosfato tricálcio é a similaridade química com a matriz óssea dos tecidos duros (ALBUQUERQUE, 2012).

2.2.3 - O sulfato de cálcio como aditivo para biocimentos

O cálcio é o quinto elemento mais abundante na biosfera depois do ferro, alumínio, silício e oxigênio. O cálcio está contido nas pérolas, casca de ovos, chifres, conchas do mar,

mármore e ossos, por exemplo. Dentre os minerais sulfatados hidratados, a gipsita, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, é o mais abundante. Sua estrutura é formada pela superposição de camadas de íons cálcio e sulfato, separados por moléculas de água. O termo gipsita é adequado ao mineral *in natura*, enquanto gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) é apropriado para referir-se ao material calcinado. O cálcio ao ser submetido a temperatura de aproximadamente 160°C , a gipsita desidrata-se parcialmente originando o mineral semi-hidratado. A perda total das moléculas de água faz com o que o mineral entre em colapso e tome a estrutura anidrita, CaSO_4 , onde ocorre considerável redução no volume específico. Logo Decidiu-se pela utilização do sulfato decálcio di-hidratado (CSD) por provocar um retardamento no tempo de endurecimento do cimento, de acordo com relatos de Bohner et al (1996). Bohner e colaboradores (1996) mostraram que os cristais de sulfato de cálcio atuam como nucleadores para o fosfato de cálcio dihidratado (DCPD; $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), que é o produto da reação de pega deste sistema de biocimento. Singh (2000) também observou aumento da resistência à compressão e diminuição do tempo de pega de composições de cimento Portland acrescidas de gesso (sulfato de cálcio di-hidratado). Segundo Mirtchi e colaboradores (1989), a presença de sulfato de cálcio favorece a precipitação de fosfato de cálcio di-hidratado (DCPD) no mesmo hábito cristalino (agulhas) em composições de cimento baseado no β -TCP, aumentando a resistência mecânica das composições (ALBUQUERQUE,2012).

2.3 - Ensaio Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial é uma técnica térmica nas quais as diferenças no fluxo de calor na substância de referência são medidas como uma função da temperatura da amostra enquanto as duas estão submetidas a um programa de temperatura controlada. A diferença básica entre a calorimetria exploratória diferencial e a análise térmica diferencial é que a primeira é um método calorimétrico no qual são medidas diferenças em energia. Na análise térmica diferencial, são registradas as diferenças em temperatura. Os programas de temperatura para os dois métodos são similares. A calorimetria exploratória diferencial tem se tornado o mais usado de todos os métodos térmicos .

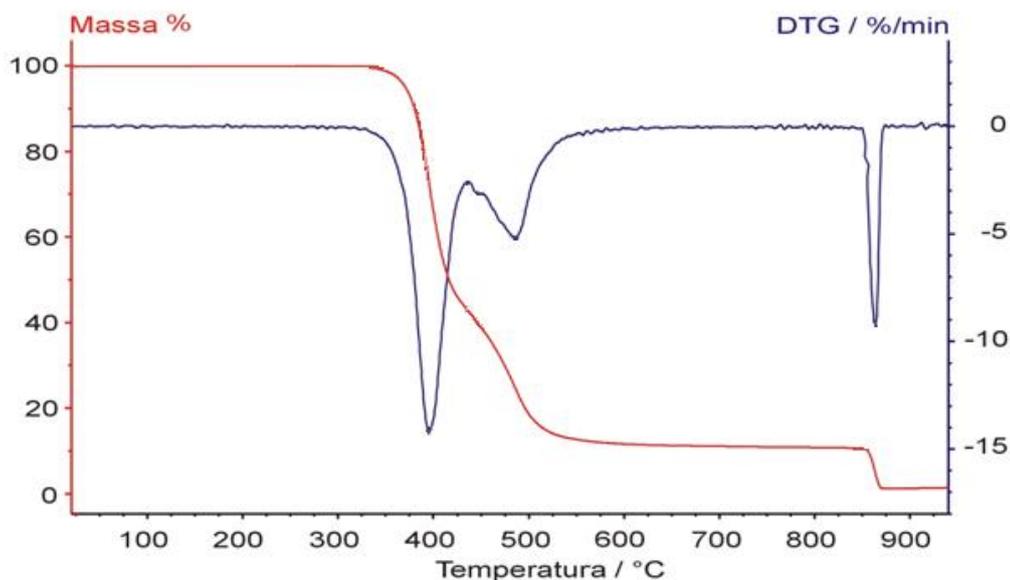
O DSC é uma técnica muito semelhante à DTA sendo que a DTA é uma técnica na qual a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma

programação controlada de temperatura. Entretanto, na técnica de DSC, tanto a amostra quanto a referência são mantidas a mesma temperatura ao longo do ciclo térmico programado. Para tanto é necessário a correção da temperatura da amostra no momento de um evento térmico e isso é chamado de compensação térmica. Esta compensação térmica é feita através do aumento do suprimento de energia elétrica a micro-resistências conectadas a amostra e a referência. Esta diferença de energia térmica é não registrada em função do ciclo térmico programado. Os eventos térmicos da amostra são então representados como desvios da linha de base, tanto para eventos endotérmicos como exotérmicos (SANTOS 2002).

2.4 - Termogravimetria (TG)

Termogravimetria é a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada. Tipicamente curvas TG e sua derivada (DTG) são apresentadas como no gráfico da Figura 2 .

Figura 2 - Gráfico de representação de Ensaio de Termogravimetria



Fonte: SEGOVIA

A ordenada é apresentada usualmente em percentual de massa wt%, ao invés da massa total, proporcionando assim uma fácil comparação entre várias curvas em uma base

normalizada. É preciso deixar claro que existem mudanças significativas, particularmente na temperatura da amostra, que podem refletir na curva TG quando a massa inicial é significativamente variada entre experimentos .

Ocasionalmente o peso e a temperatura serão exibidos em função do tempo. Isto permite a verificação aproximada da taxa de aquecimento, mas é menos conveniente para propósitos de comparação com outras curvas .

As curvas DTG mostradas na figura 2 aperfeiçoam a resolução e são mais facilmente comparadas a outras medidas. Entretanto, a diferenciação é um grande amplificador; sendo muitas vezes, aplainada pelo software para gerar um gráfico da derivada. Tais curvas são também de interesse do estudo da cinética das reações, uma vez que ela apresenta a taxa efetiva da reação. A estequiometria, todavia, é mais legível na representação original (SANTOS,2002).

Aplicações da TG

Dentre as inúmeras aplicações existentes da termogravimetria destacam-se:

- Calcinação e torrefação de minerais;
- Corrosão de materiais em várias atmosferas;
- Curvas de adsorção e desadsorção;
- Decomposição de materiais explosivos;
- Degradação térmica oxidativa de substâncias poliméricas;
- Desenvolvimento de processos gravimétricos analíticos (peso constante);
- Decomposição térmica ou pirólise de materiais orgânicos, inorgânicos e biológicos;
- Destilação e evaporação de líquidos;
- Determinação da pressão de vapor e entalpia de vaporização de aditivos voláteis;
- Determinação da umidade, volatilidade, e composição de cinzas;
- Estudo da cinética das reações envolvendo espécies voláteis;
- Estudo da desidratação e da higroscopicidade;
- Identificação de polímeros novos, conhecidos e intermediários;

- Propriedades magnéticas como temperatura Curie, suscetibilidade magnética;
- Reações no estado sólido que liberam produtos voláteis;
- Taxas de evaporação e sublimação.

Equipamento

O equipamento utilizado na análise termogravimétrica é basicamente constituído por uma microbalança, um forno, termopares e um sistema de fluxo de gás .

2.5 - Difração de Raios X (DRX)

A difratometria de raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento, mais particularmente na engenharia e ciências de materiais, engenharias metalúrgica, materiais, química e de minas, além de geociências, dentre outros .

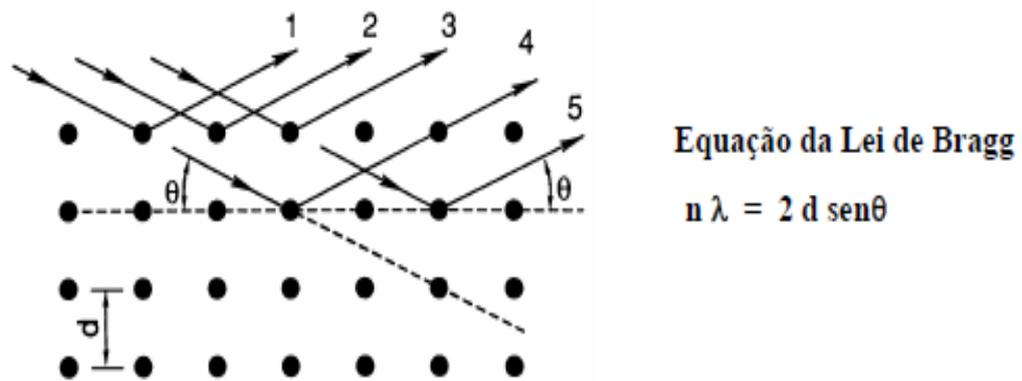
Os raios X ao atingirem um material podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente). O fóton de raios X após a colisão com o elétron muda sua trajetória, mantendo, porém, a mesma fase e energia do fóton incidente. Sob o ponto de vista da física ondulatória, pode-se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida; cada elétron atua, portanto, como centro de emissão de raios X .

Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raios X (interferência construtiva ou numa mesma fase) vão depender da diferença de caminho percorrida pelos raios X e o comprimento de onda da radiação incidente.

Esta condição é expressa pela lei de Bragg, ou seja $n\lambda = 2d\sin\theta$ (Figura 3), onde λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, “ n ” a um número inteiro (ordem de difração), “ d ” à distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina e θ ao ângulo de incidência dos raios X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos) .

A intensidade difratada, dentre outros fatores, é dependente do número de elétrons no átomo; adicionalmente, os átomos são distribuídos no espaço, de tal forma que os vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades de átomos ou elétrons, fazendo com que as intensidades difratadas sejam, por consequência, distintas para os diversos planos cristalinos (SOARES, 2013).

Figura 3 - Equação da Lei de Bragg.



Fonte: KANH

2.6 - Espectroscopia no Infravermelho (IR)

A espectroscopia no infravermelho é certamente uma das mais importantes técnicas analíticas disponíveis atualmente. Uma das grandes vantagens desta técnica é que grande parte das amostras, em praticamente qualquer estado físico, pode ser estudada. Líquidos, soluções, pastas, pós, filmes, fibras, gases e superfícies podem ser analisados com uma escolha criteriosa de técnica de amostragem e de sua preparação. A introdução de espectrômetros de infravermelho (IR) melhorou drasticamente a qualidade dos espectros no infravermelho e minimizou o tempo necessário para obtenção de dados. O constante aprimoramento de computadores permitiu o desenvolvimento de uma variedade de técnicas para ensaios/exame de amostras antigamente intratáveis.

A radiação infravermelha (IR) corresponde aproximadamente à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e microondas. A porção de maior utilidade na análise e identificação de materiais está situada entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} ($2,5 \text{ }\mu\text{m}$ e $25 \text{ }\mu\text{m}$), o chamado infravermelho médio.

A espectroscopia no infravermelho é baseada nas vibrações dos átomos numa molécula. Um espectro no infravermelho é comumente obtido pela passagem de radiação infravermelha através de uma amostra e determinação da fração da radiação incidente que é absorvida em cada frequência (energia) ou comprimento de onda. Ao absorver radiação infravermelha as moléculas são excitadas a estados de energia maiores. Esse processo é quantizado, ou seja, apenas certas frequências (energias) são absorvidas e essa absorção corresponde a variações de energia na ordem de 8 a 40 kJ/mol .

Apesar do processo de absorção no infravermelho ser quantizado, o espectro costuma aparecer como uma série de bandas, em vez de linhas, porque a cada mudança de nível de energia vibracional corresponde uma série de mudanças de níveis rotacionais. As linhas se sobrepõem dando lugar às bandas observadas, bandas de vibração-rotação. A frequência ou comprimento de onda de absorção de uma radiação depende das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria dos átomos na estrutura do composto.

Cada frequência de absorção presente num espectro no infravermelho corresponde a uma frequência de vibração de uma parte de uma molécula da amostra. As posições das bandas nos espectros no infravermelho podem ser apresentadas em comprimento de onda (μm) ou número de ondas (cm^{-1}), e as intensidades das bandas em porcentagem de transmitância (%T) ou absorbância (A). A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide. A absorbância é o logaritmo decimal do inverso da transmitância, isto é, $A = \log_{10} (1/T)$. As intensidades das bandas podem ainda ser apresentadas em termos semi-quantitativos: F = forte, m = média, f = fraca .

Instrumentação

Os espectrofotômetros de infravermelho podem ser de dispersão ou com transformada de Fourier. Nos espectrofotômetros de infravermelho de dispersão os espectros são obtidos com auxílio de um feixe de radiação infravermelha que passa através da amostra. A radiação transmitida é varrida por dispersão em uma rede ou grade de difração. O espectro é então obtido pela rotação da rede de difração e as áreas de absorção (bandas) detectadas e lançadas em gráficos de intensidade em função das frequências. Nos instrumentos dispersivos com feixe duplo, a radiação emitida pela fonte é dividida em dois feixes, um dos quais passa através da célula que contem a amostra enquanto o outro passa por uma célula de referência. Os feixes são então recombinados em um único feixe alternado, através da rotação de um espelho, sendo as intensidades das absorções balanceadas através de um atenuador colocado

no feixe de referência. Desta forma, as absorções do solvente da célula de referência e da célula da amostra são balanceadas e o espectro registrado contém somente as bandas de absorção da amostra .

Os espectrofotômetros de infravermelho com transformada de Fourier apresentam várias vantagens sobre os instrumentos de dispersão. Como não usam monocromadores, a totalidade da faixa de radiação passa simultaneamente pela amostra com enorme ganho de tempo (vantagem de Fellgett), permitindo a obtenção de resoluções extremamente altas ($\leq 0,001 \text{ cm}^{-1}$). Além disto, como os dados são submetidos à conversão analógico-digital, os resultados são manipulados facilmente. O resultado de várias varreduras é combinado para diminuir o ruído e espectros excelentes podem ser obtidos com pequena quantidade de amostra .

Durante o funcionamento do equipamento, a radiação infravermelha contendo todos os comprimentos de onda de interesse é separada em dois feixes Um destes percorre uma distância fixa, e o outro, uma distância variável (espelho móvel) .

Fazendo-se variar as distâncias percorridas pelos dois feixes, obtém-se uma sequência de interferências construtivas e destrutivas e, conseqüentemente, variações na intensidade de radiação recebida pelo detector, o chamado interferograma Uma transformação de Fourier converte o interferograma assim obtido, que está no domínio de tempo, para a forma de um interferograma no domínio de frequências. A variação do comprimento do pistão ajusta a posição do espelho móvel e faz variar a distância percorrida pelo feixe. A transformação de Fourier em posições sucessivas do espelho dá origem ao espectro completo no infravermelho.

A passagem da radiação por uma amostra submete-a uma faixa larga de energias. Em princípio, a análise desta faixa dá origem ao espectro completo da amostra (SEGOVIA, 2009).

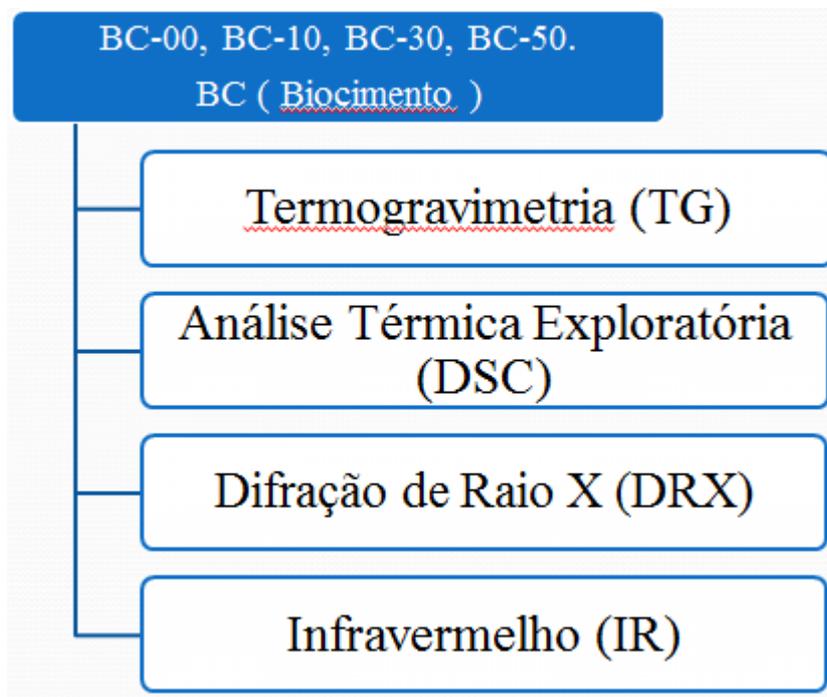
3 - MATERIAL E MÉTODOS

Este capítulo descreve os materiais utilizados e a metodologia das técnicas de caracterização desenvolvidas. Para este trabalho optou-se pela utilização de um cimento a base da fase β do sistema fosfato tricálcio (β -TCP) desenvolvido no laboratório de Biomateriais da UFC (ALBUQUERQUE, 2012), que possui características biocompatíveis. O aditivo utilizado foi o sulfato de cálcio di-hidratado, pois ele retarda o tempo de endurecimento do cimento e melhora sua resistência mecânica.

Neste trabalho foram realizadas análises térmicas e químicas de amostras do referido biocimento com diferentes adições de sulfato de cálcio 0%, 10%, 30 % e 50%, que foram diferenciadas pela seguinte nomenclatura: BC-00, BC-10, BC-30 e BC-50. Todas as amostras foram cedidas pelo Laboratório de Biomaterias da Universidade Federal do Ceará.

Para realização deste trabalho utilizaram-se diferentes técnicas caracterização: Calorimetria exploratória diferencial (DSC), Termogravimetria (TG), Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia de Infravermelho (IR).

Figura 4 - Fluxograma dos ensaios realizados



Fonte: Elaborado pelo autor

3.1 - Caracterização do Biocimento

3.1.1 - Calorimetria exploratória diferencial (DSC) e Termogravimétrica (TG)

O estudo do comportamento térmico para os biocimentos foi realizado pelo método de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Termogravimétrica (TG). Os ensaios foram realizados no Laboratório de Termoanálise do Departamento de Química Inorgânica da Universidade Federal do Ceará.

Para cada amostra de biocimento foi utilizado aproximadamente entre 5.8950 mg a 8.6880 mg para cada ensaio. As condições de ensaio para estes métodos de DSC e TG foram às seguintes: velocidade de aquecimento das amostras de 10°C/min até a temperatura de 800°C, e atmosfera inerte de gás nitrogênio (N₂).

3.1.2 - Difração de raios X (DRX)

As amostras foram caracterizadas no Laboratório de Raios X do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará por difração de raios X com tubo de cobre θ - 2θ com CuK α ($\lambda = 0,1542$ nm). Os difratogramas foram obtidos varrendo a faixa de 5 -70° para os biocimentos. A análise de DRX permitiu a identificação das fases cristalinas presentes no material, portanto o tipo de fosfato formado. A técnica não é destrutiva e utiliza apenas pequenas quantidades da amostra. A identificação das fases foi realizada utilizando o programa X'Pert HighScore Plus.

3.1.3 - Espectroscopia de Infravermelho (IR)

Os espectros de espectroscopia de infravermelho das amostras obtidas foram realizados no Laboratório de Química Geral do Departamento de Química Inorgânica e Orgânica da Universidade Federal do Ceará utilizando-se um espectrômetro Nicolet 800 associado a uma célula MTech PAS. Os espectros foram obtidos a 128 varreduras em resolução de 4 cm⁻¹. A câmara de amostras da célula PAS foi evacuada com gás hélio e seca

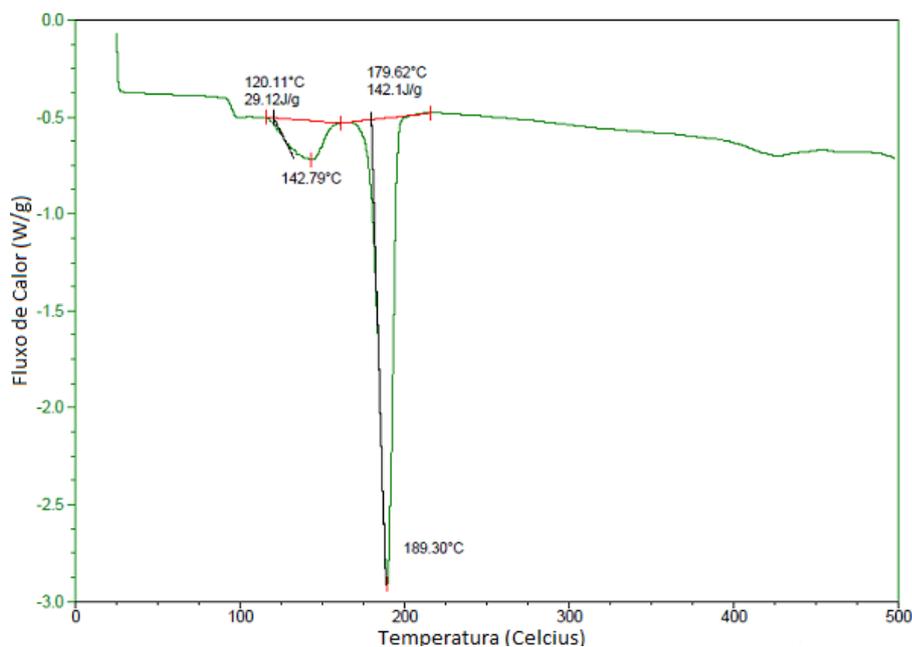
empregando-se percloroeto de magnésio como agente desumidificante. Os biocimentos foram analisados por técnica de transmitância, adotando intervalos de 4000 – 400 cm^{-1} . Isto possibilita a caracterização dos grupos funcionais característicos presentes nas amostras. A identificação dos picos foi realizada utilizando o programa *Origin*.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Na Figura 5 mostrada abaixo observam-se 2 picos endotérmicos o primeiro a 142,79 °C e o segundo a 189,30 °C no qual mostra a perda de água e material inorgânico proveniente da fase Brushita, pois estudos mostram que esta fase perde massa em diferentes temperaturas 190, 211, 436, 677 e 854 °C (RAY,2011) .

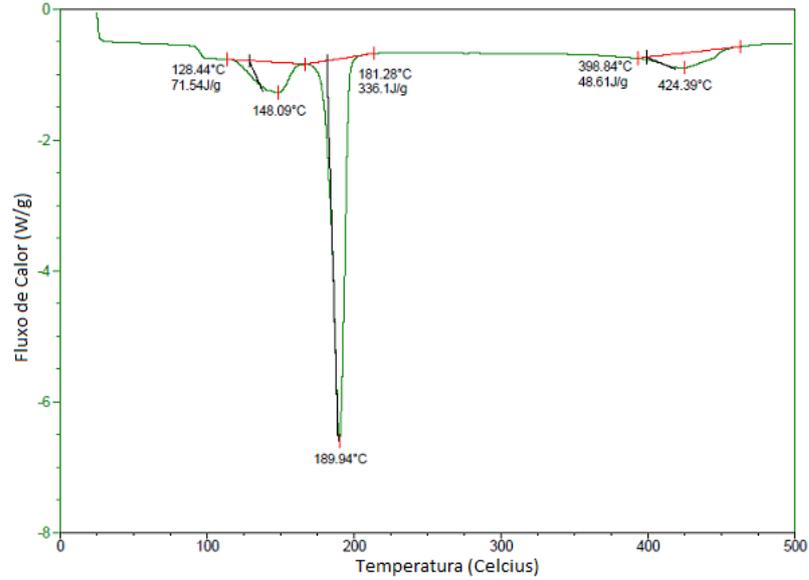
Figura 5 – Gráfico de DSC do Biocimento BC-00.



Fonte: Elaborado pelo Autor

Na Figura 6 observam-se 3 picos endotérmicos o primeiro a 148,09 °C, o segundo a 189,94 °C e o terceiro a 424,39 °C no qual mostra a perda de água e material inorgânico proveniente da fase brushita e da fase CSD (Sulfato de Cálcio Di-Hidratado) aonde sua temperatura de decomposição começa a partir de 140 °C .

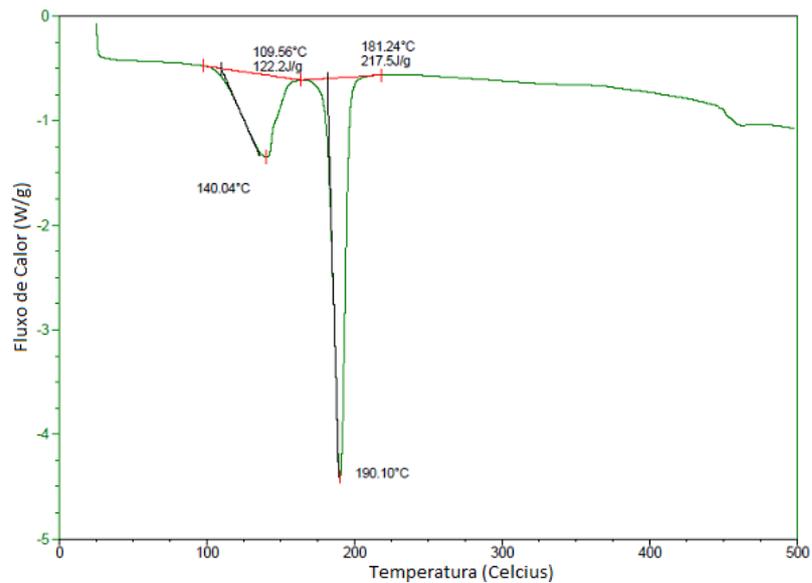
Figura 6 – Gráfico de DSC do Biocimento BC-10.



Fonte: Elaborado pelo Autor

Na Figura 7 observam-se 2 picos endotérmicos o primeiro a 140,04 °C, e o segundo a 190,10 °C no qual mostra a perda de água e material inorgânico proveniente da fase brushita e da fase CSD (Sulfato de Cálcio Di-Hidratado) .

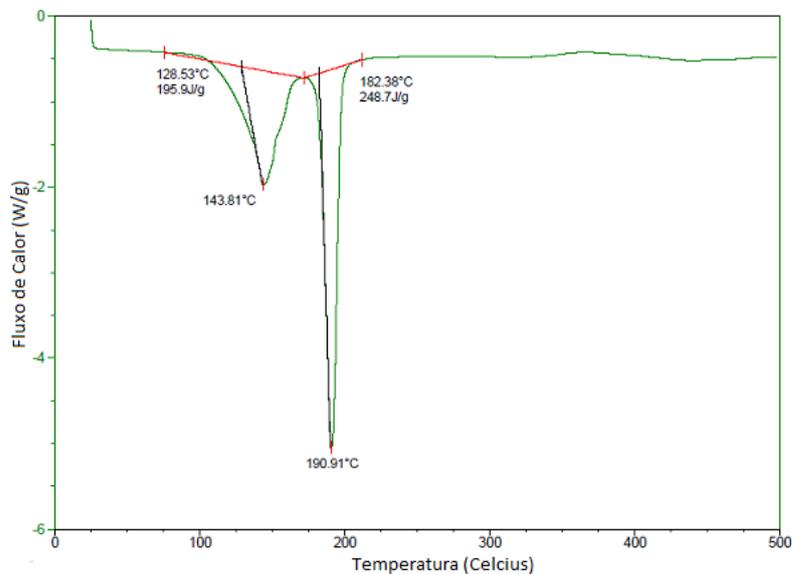
Figura 7 – Gráfico de DSC do Biocimento BC-30.



Fonte: Elaborado pelo Autor

Nas Figuras 8 observam-se 2 picos endotérmicos o primeiro a 143,81 °C, e o segundo a 190,91 °C no qual mostra a perda de água e material inorgânico proveniente da fase brushita e da fase CSD (Sulfato de Cálcio Di-Hidratado) .

Figura 8 – Gráfico de DSC do Biocimento BC-50.



Fonte : Elaborado pelo Autor

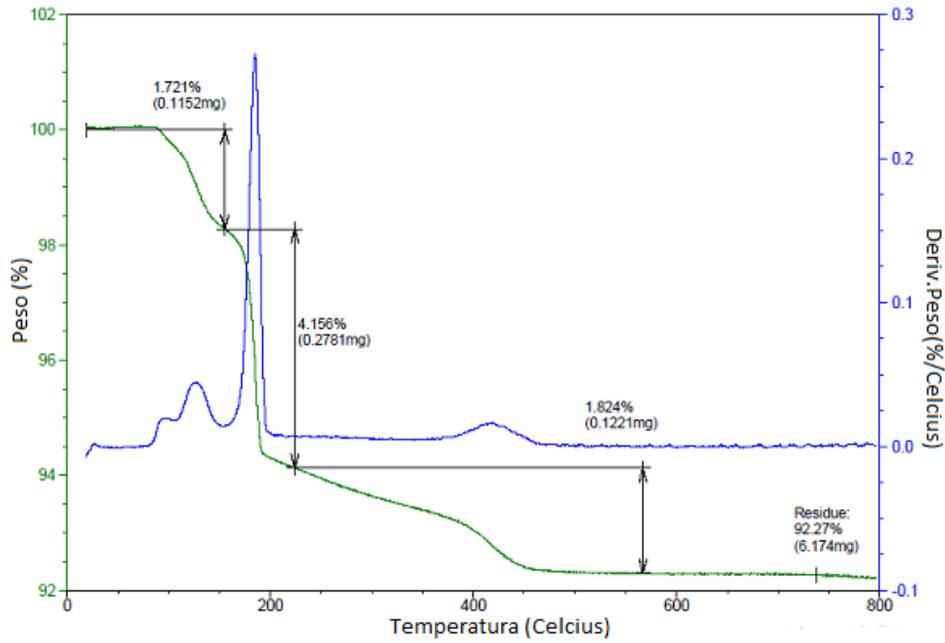
Em todos os gráficos de DSC apresentados nas figuras 5, 6, 7 e 8 não ocorreu picos exotérmicos logo pode-se verificar que não ocorreu mudança de fase mostrando que a fase β -TCP sabendo também que sua estabilidade é até 1180 °C.

4.2 - Termogravimetria (TG)

Na análise de TG dos biocimentos foram realizadas até a temperatura de 800 °C como mostra as Figuras 9, 10, 11 e 12 e é observado na tabela 5 e Figura 13 as diferentes variações de massa em função da temperatura, correspondentes à decomposição de diferentes materiais do biocimentos e o resíduo da decomposição. Os resultados obtidos pelas termogravimetrias das amostras analisadas revelaram que a perda de massa inicial em 150°C, 225°C e 570°C, respectivamente, que, juntamente com o DSC, apontam para uma perda inicial de água Brushita e sulfato de cálcio Di-hidratado que se decompõe termicamente.

Vemos que no Figura 9 tem-se uma perda de % de massa em torno de 7,701 % equivalente a 0,5154 mg de um total de 6.6894 mg, proveniente de perda de água e material inorgânico da amostra.

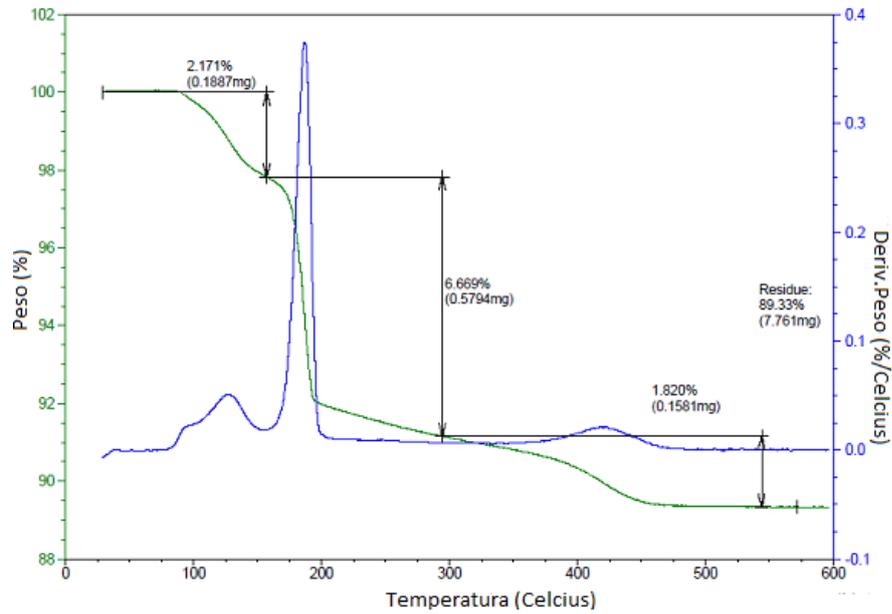
Figura 9 – Gráfico de TG do Biocimento BC-00.



Fonte: Elaborado pelo Autor

Na Figura 10 tem-se uma perda de % de massa em torno de 10,66 % equivalente a 0,9262 mg de um total de 8,6880 mg, proveniente de perda de água, Brushita e Sulfato de cálcio Di-hidratado da amostra.

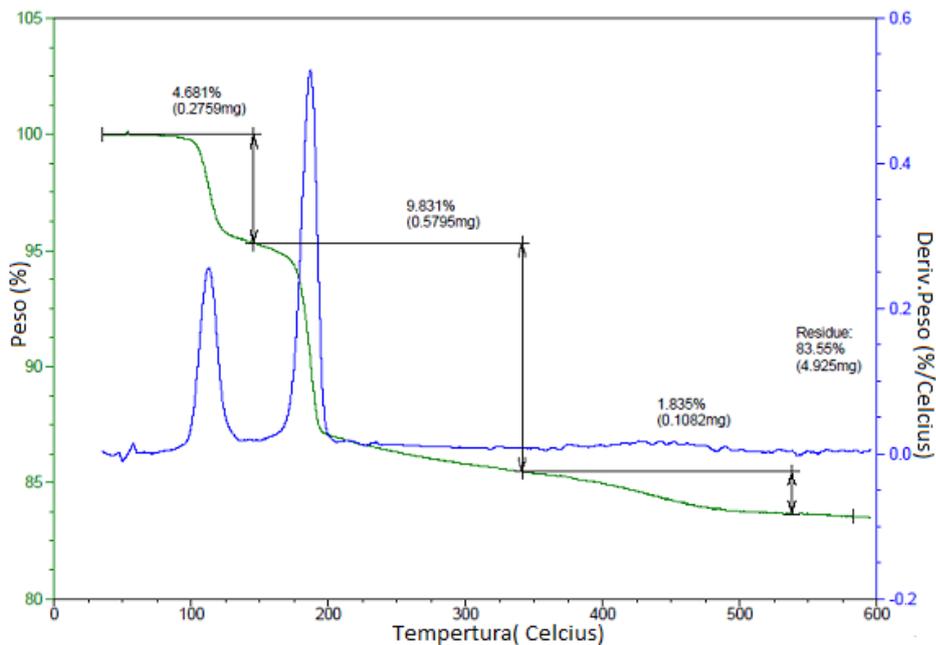
Figura 10 – Gráfico de TG do Biocimento BC-10.



Fonte : Elaborado pelo Autor

Na Figura 11 tem-se uma perda de % de massa em torno de 16,347 % equivalente a 0,9636 mg de um total de 5,8950 mg, proveniente de perda de água , Brushita e Sulfato de cálcio Di-hidratado da amostra.

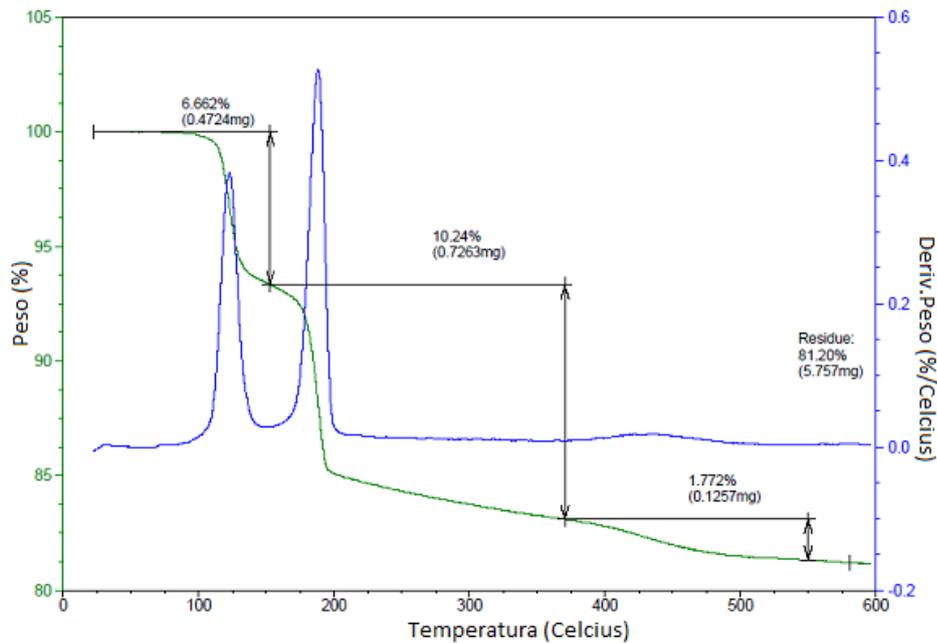
Figura 11 – Gráfico de TG do Biocimento BC-30.



Fonte: Elaborado pelo Autor

Na Figura 12 tem-se uma perda de % de massa em torno de 18,674 % equivalente a 1,3244 mg de um total de 7,0900 mg, proveniente de perda de água Brushita e Sulfato de cálcio Di-hidratado da amostra.

Figura 12 – Gráfico de TG do Biocimento BC-50.

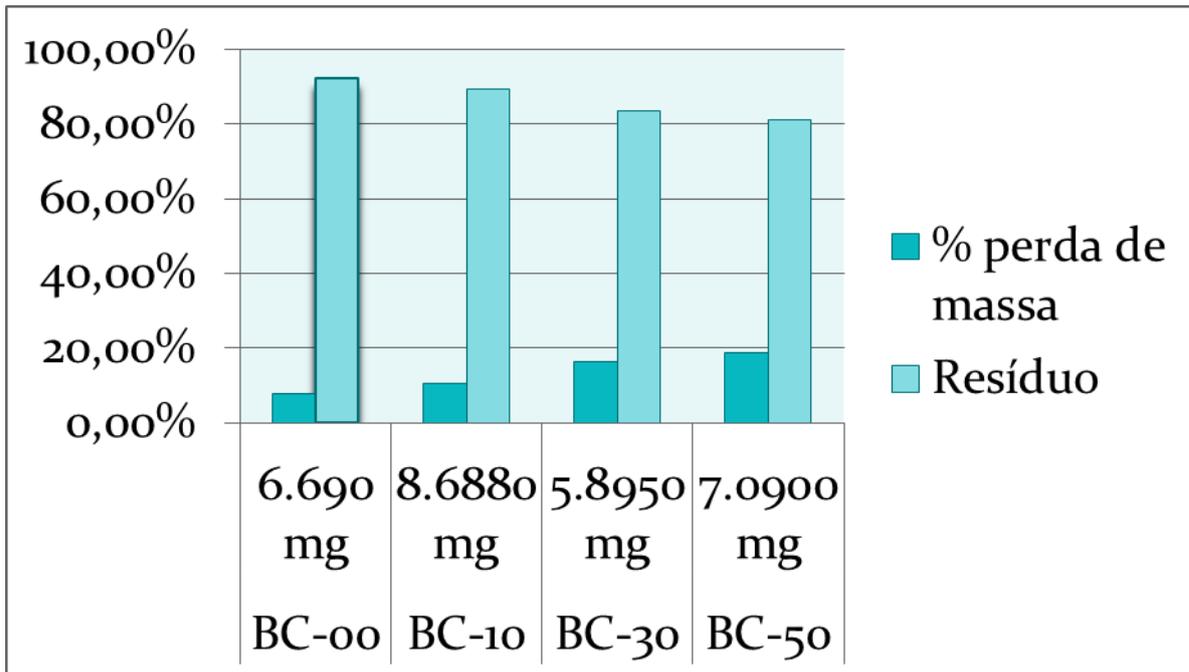


Fonte: Elaborado pelo Autor

Como foi citado anteriormente no ensaio de DSC a literatura diz que a Brushita se decompõe nas seguintes temperatura 111, 190, 211, 436, 677 e 854 °C (RAY, 2011) enquanto a temperatura de decomposição do Sulfato de Cálcio Di-hidratado começa a partir de 140 °C.

Na Figura 13 abaixo mostra como fica o perfil de degradação das amostras de biocimentos realizadas.

Figura 13. Amostragem de perda de massa dos Biocimentos.



Fonte:Elaborado pelo autor

Tabela 5. Composição de massa das amostras.

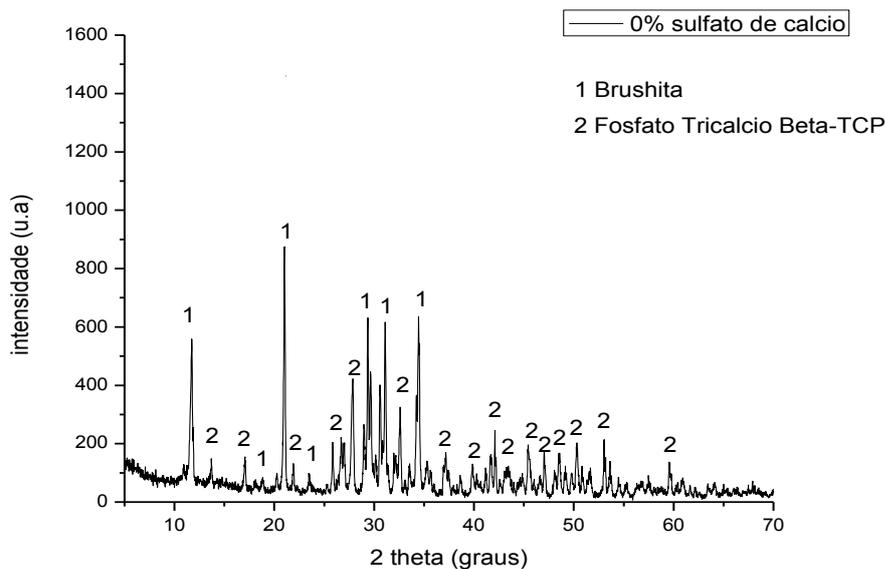
BIOCIMENTO	Massa utilizada	Resíduo	Perda de massa
BC-00	6.6920 mg	6.174 mg	0.5154 mg
BC-10	8.6880 mg	7.761 mg	0.9262 mg
BC-30	5.8950 mg	4.925 mg	0.9636 mg
BC-50	7.0900 mg	5.757 mg	1.3244 mg

Fonte: Elaborada pelo autor

4.3 - DIFRAÇÃO DE RAIO-X (DRX)

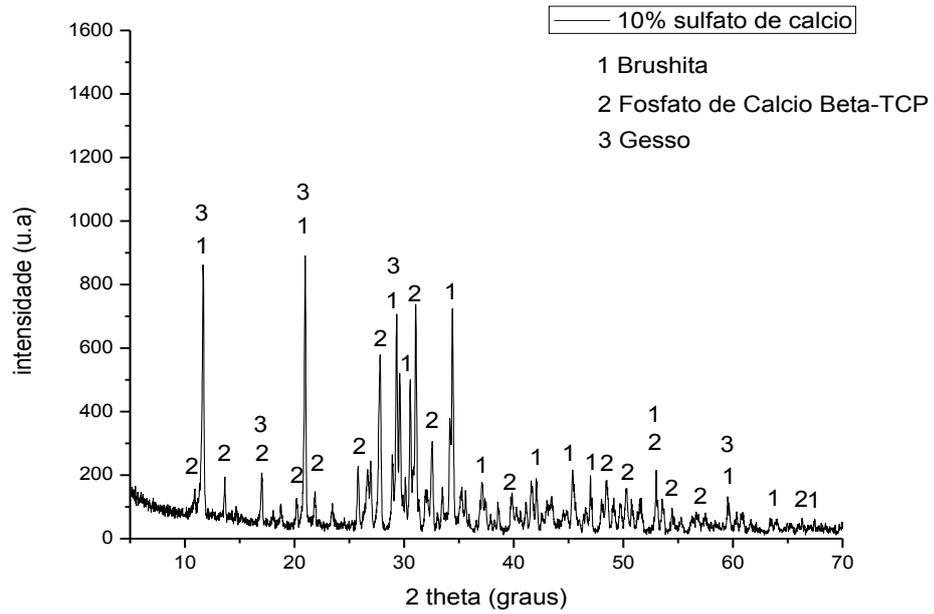
Os difratogramas de raios X dos biocimentos estudados neste trabalho são apresentados nas Figuras 14, 15, 16, e 17, que mostram os resultados da análise qualitativa das fases presentes. No difratograma do BC-00 da Figura 14 foram identificados os picos referentes às fases Fosfato de Cálcio Di-hidratado (Brushita) como fase com maior intensidade de picos na composição $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, e a fase β -fosfato tricálcio (β -TCP) na composição $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. O difratograma da figura 15 apresentou picos semelhante ao BC-00, sendo que foi identificado picos de Sulfato de cálcio di-hidratado (Gesso) na composição de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Na Figura 16 e 17, foram identificados picos referentes à fase Fosfato de Cálcio Di-hidratado (Brushita), a fase β -fosfato tricálcio (β -TCP) e Sulfato de Cálcio Di-hidratado (Gesso) na composição $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Figura 14 – Difratograma de raios X do Biocimento BC-00



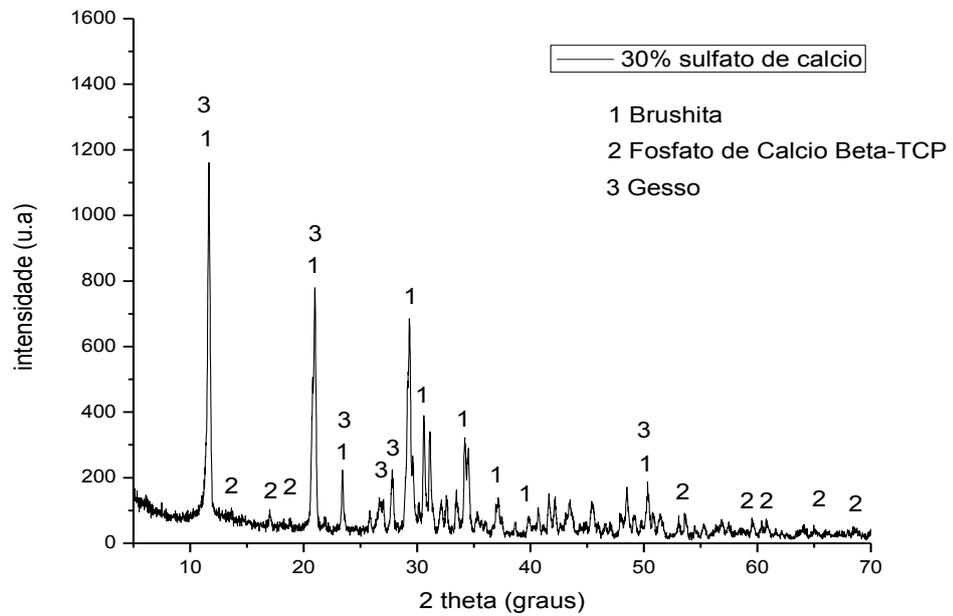
Fonte : Elaborado pelo Autor

Figura 15 – Difratoograma de raios X do Biocimento BC-10.



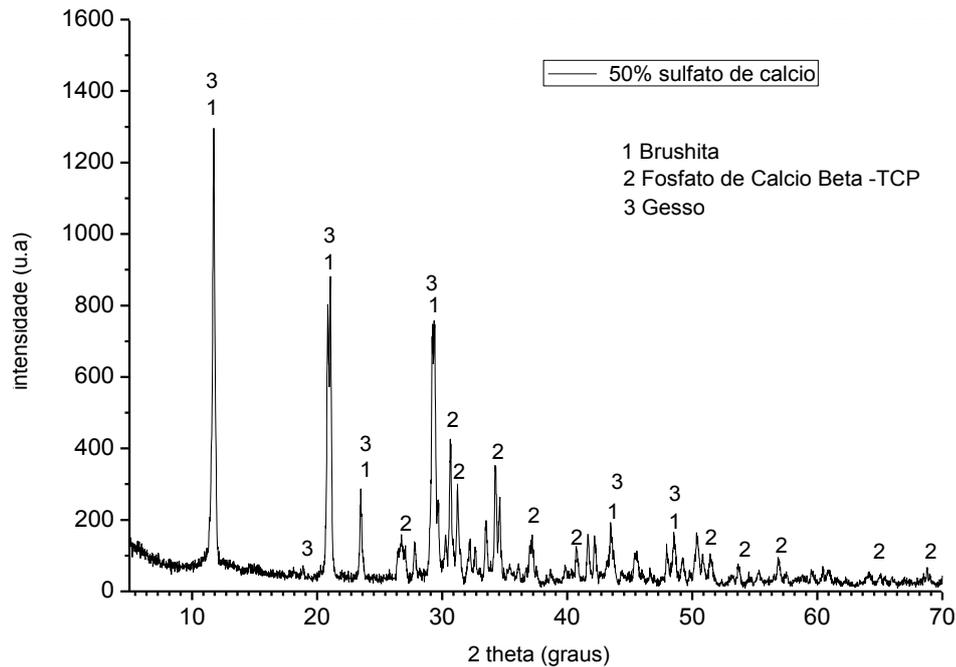
Fonte : Elaborado pelo Autor

Figura 16 – Difratoograma de raios X do Biocimento BC-30.



Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 17 – Difratoograma de raios X do Biocimento BC-50.



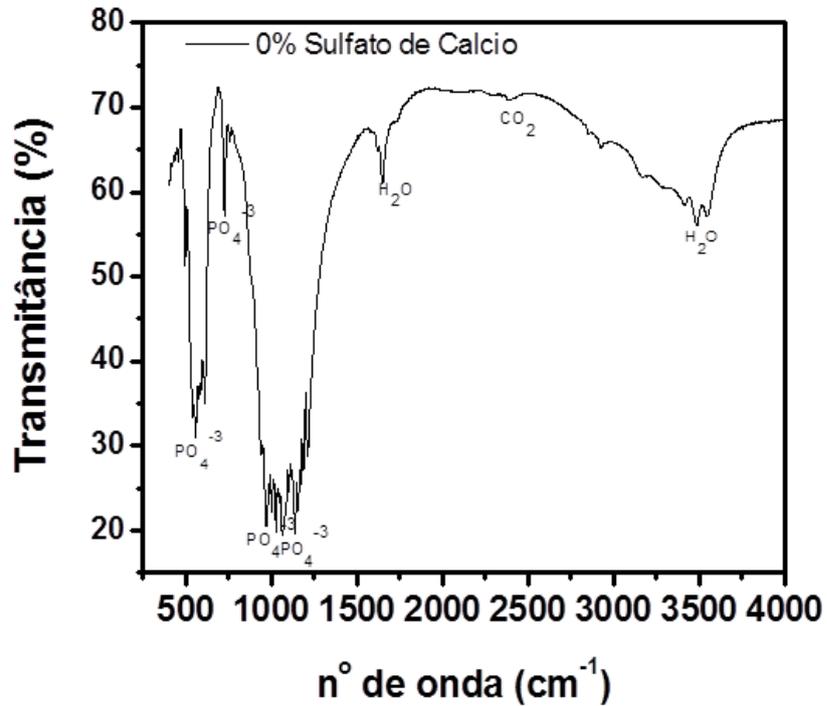
Fonte : Elaborado pelo Autor

4.4 - INFRAVERMELHO

Análise complementar com a técnica de espectroscopia de infravermelho por feita na região do infravermelho entre 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} identificou as bandas mais significativas em relação ao sulfato de cálcio, como indicado nas Figuras 18, 19, 20 e 21. Além disso, identificou bandas referentes a alguns grupos funcionais adsorvidos nas amostras. A banda larga que aparece na região entre 3700 e 2600 cm^{-1} está associada à água fisicamente adsorvida. A banda em torno de 1649 cm^{-1} é derivada do modo de deformação das moléculas de água ν_2 (H_2O). A região entre $1000 - 500\text{ cm}^{-1}$ apresenta bandas em 529 cm^{-1} , referentes ao modo de deformação anti-simétrica dos fosfatos ν_4 (PO_4^{-3}). A banda em 1200 cm^{-1} é devida ao estiramento simétrico dos fosfatos ν_1 (PO_4^{-3}). Nos espectros da amostras BC-10, BC-30 e BC-50, foram identificadas bandas de absorção de SO_4^{-3} características do sulfato de cálcio. O modo de vibração dos íons SO_4^{-3} em 1250 e 1000 cm^{-1} aumenta de intensidade com a incorporação do sulfato de cálcio como mostram as Figuras 19 - 21. Observa-se que as bandas tornam-se mais estreitas com o aumento do teor do aditivo de sulfato de cálcio no biocimento.

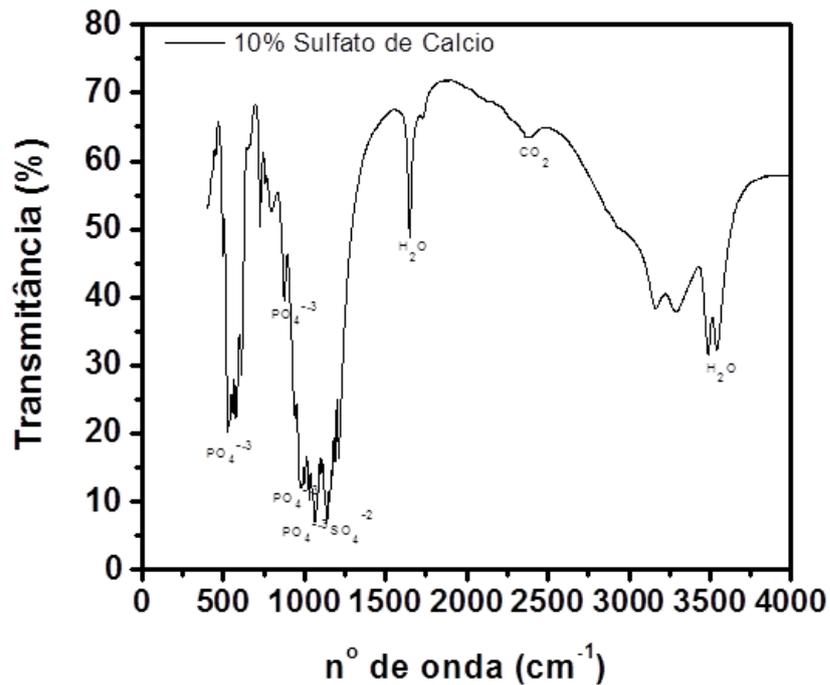
Essas modificações na forma das bandas indicam um aumento na cristalinidade desses materiais.

Figura 18 – Gráfico de IR do Biocimento BC-00.



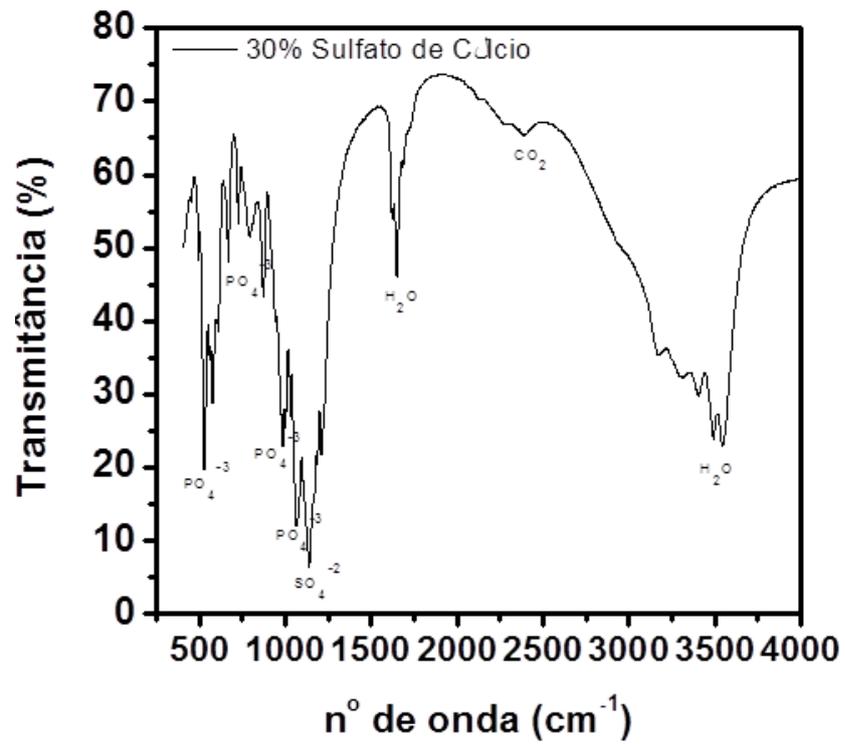
Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 19 – Gráfico de IR do Biocimento BC-10.



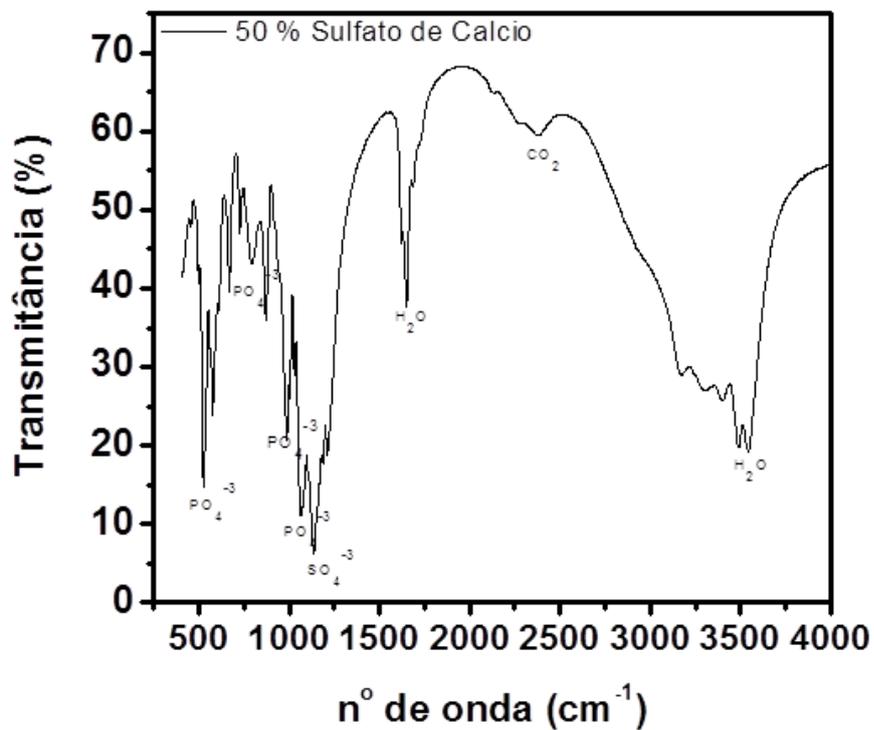
Fonte : Elaborado pelo Autor

Figura 20 – Gráfico de IR do Biocimento BC-30.



Fonte : Elaborado pelo Autor

Figura 21 – Gráfico de IR do Biocimento BC-50.



Fonte : Elaborado pelo Autor

5 - CONCLUSÕES

Os resultados do estudo do comportamento térmico pelo método de Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) mostram que ocorreram eventos endotérmicos característicos, que podem estar associados às perdas de água (desidratação) e material inorgânico provenientes da fase Brushita e Sulfato de Cálcio Di-hidratado (CSD) mostrados nas figuras 5, 6, 7 e 8 e que não ocorreu mudança de fase pois não há pico exotérmico presente nesses gráficos. Nos estudos de Termogravimetria (TG) verificou-se uma pequena perda de massa contínua entre as temperaturas 25°C até 600°C associada à perda de água e material inorgânico já citado acima, conforme ilustrado nas figuras 9, 10, 11 e 12. No ensaio de Espectroscopia de Infravermelho foi constatada a presença de grupos funcionais característicos dos sulfatos e fosfatos nas figuras 18, 19, 20 e 21. Os biocimentos com seus respectivos aditivos 0%, 10 %, 30% e 50% de Sulfato de Cálcio são constituídos basicamente pelas fases Brushita, β -TCP (Fosfato Tricálcio) e Sulfato de Cálcio Di-hidratado (Gesso), conforme pode ser visto nos difratogramas de raios X nas figuras 14, 15, 16 e 17.

6 - TRABALHOS FUTUROS

- Analisar a distribuição de tamanhos de partícula usando o ensaio de BET;
- Utilizar a Microscopia Eletrônica de Varredura para analisar a forma e o tamanho das partículas formadas;
- Analisar o tempo de pega dos biocimentos com as diferentes adições de sulfato de cálcio;
- Fazer um estudo da resistência mecânica dos biocimentos utilizados, usando ensaio de compressão diametral.

7 - REFERÊNCIAS

- **ALBUQUERQUE, J. S. V.** Produção de Biocimentos de Apatitas Nanométricas aplicados como sistema de liberação de fármacos. 2012, Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.
 - **AZEVEDO, V. V. C.; CHAVES, S. A.; BEZERRA, D. C.; COSTA, A. C. F. M.** Materiais cerâmicos utilizados para implantes. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*. v. 2, p. 35-42, 2007.
 - **DALMÔNICO, G.M.L** Síntese e caracterização de fosfato de cálcio e hidroxiapatita : Elaboração de composições bifásicas HA/TCP- β para aplicações biomédicas (Tese de mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2011.
 - **GIMENES, R.** Preparação e caracterização de compósitos polímero/cerâmica com potencial de aplicações médicas. 2001, 127p. Dissertação (Mestrado em Química)- Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho” Araraquara, 2001.
 - **HAACK M.S.,** Análise de Materiais por espectroscopia no infravermelho dentro do sistema de gestão de qualidade – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Porto Alegre, 2010.
 - **KALITA, S. J; BHARDWAJ, A.; BHATT, H. A.** Nanocrystalline calcium phosphate ceramics in biomedical engineering. *Materials Science and Engineering C*. v.27, p.441-44, 2007.
- KANH, HENRIQUE, www.angelfire.com/crazy3/./1_multipart_xF8FF_2_DIFR_ACAO.pdf, site acessado 14/07/2013.**

- **KAWACHI, E. Y.; BERTRAN, C. A.; REIS, R. R.; ALVES, O. L. Biocerâmicas: Tendências e Perspectivas de uma área interdisciplinar. Química Nova, v. 23, n. 4, p. 518-522, 2000.**

- **LEGEROS, Racquel Zapanta. Calcium Phosphates in Oral Biology and Medicine. KARGER, 1991.**

- **LIU, H. S.; CHIN, T. S.; LAI, L. S.; CHIU, S. Y.; CHUNG, K. H.; CHANG, C. S.; LUI, M. T. Hydroxyapatite synthesized by a simplified hydrothermal method. Ceramics International. v. 23, p. 19-25, 1997**

- **RAY L.FROST,SARA J.PALMER Thermal stability of “cave” mineral brushite $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Mechanism of formation and decomposition. Thermochemica Acta, 2011.**

- **RATNER, R. D.; HOFFMAN, A. S.; SHOEN, F. J.; LEMONS, J. E. Biomaterials Science: an introduction to materials in medicine. 2^aed. Elsevier, 2004.**

- **REGI, M. V.; CALBET, J. M. G. Calcium phosphates as substitution of bone tissues. Progress in Solid State Chemistry. v.32, p.1-31, 2004.**

- **RIGO, E. C. S.; OLIVEIRA, L. C.; SANTOS, L. A.; BOSCH, A. O.; CARRODEGUAS, R. G. Implantes metálicos recobertos com hidroxiapatita. Revista Brasileira de Engenharia Biomédica. v. 15, n.1-2, p. 21-29, jan./ago. 1999.**

- **SANTOS, L. A. Desenvolvimento de Cimento de Fosfato de Cálcio reforçado por fibras para uso médico-odontológico. 2002, 274f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.**

• **SEGOVIA D.B., DUTRA W.E. Análise Térmica – Termogravimetria (TG), Análise Térmica Diferencial (DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).2009,(Estudo de Análises Térmicas) – Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus, 2009.**

• **SOARES,Glória de Almeida. Biomaterias. Disponível em: <http://www.anbio.org.br/pdf/2/tr10_biomateriais.pdf > acessado em 20/06/2013.**