

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCIMENTO DE FOSFATO DE
CÁLCIO USANDO RESÍDUO DE MÁRMORE**

THIAGO DE FREITAS ALMEIDA

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE - UENF
CAMPOS DOS GOYTACAZES- RJ
FEVEREIRO DE 2018**

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCIMENTO DE FOSFATO DE CÁLCIO USANDO RESÍDUO DE MÁRMORE

THIAGO DE FREITAS ALMEIDA

“Tese apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciências dos Materiais”.

Orientador: Prof. Dr. José Nilson França de Holanda

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

FEVEREIRO DE 2018

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCIMENTO DE FOSFATO DE CÁLCIO USANDO RESÍDUO DE MÁRMORE

THIAGO DE FREITAS ALMEIDA

“Tese apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciências dos Materiais”.

Aprovada em 21 de Fevereiro de 2018.

Comissão Examinadora:

Prof. Elaine Aparecida S. Carvalho (D. Sc., Engenharia e Ciência dos Materiais)

Prof. Elaine Cristina Pereira (D. Sc., Engenharia e Ciência dos Materiais) - UENF

Prof. Fabrício Bagli Siqueira (D. Sc., Engenharia e Ciência dos Materiais) - UCAM

Prof. José Nilson França de Holanda (D. Sc., Engenharia de Materiais) - UENF

Orientador

“Eu posso não ter ido para onde eu pretendia ir,
mas eu acho que acabei terminando onde eu pretendia estar.”

O Guia do mochileiro das galáxias.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo amor e proteção.

A minha família, por estar sempre ao meu lado em todos os momentos, sempre com muita dedicação, amor, carinho, preocupação e esforço por mim.

Ao meu professor e orientador José Nilson França de Holanda pela confiança, compreensão, amizade e incentivo durante a realização desse trabalho.

Aos professores do LAMAV por compartilharem seus conhecimentos, e pela importante contribuição em todo desenvolvimento desse trabalho.

As professoras Elaine Carvalho, Elaine Pereira e ao Professor Fabrício por aceitarem fazer parte desta banca.

Aos Técnicos e funcionários da UENF: Gabriel, Milton, Vanúcia pelo apoio ao realizarem os ensaios necessários.

A minha amiga e companheira inseparável de pesquisa Flaviane, meu muito obrigado pela amizade, apoio e paciência durante todos esses anos.

A MOCAL por ter cedido prontamente o resíduo utilizado neste trabalho.

A UENF pela oportunidade e a FAPERJ pelo apoio financeiro.

Enfim, agradeço a todos os amigos que estiveram e se fizeram presente durante todo esse longo caminho da Pós-Graduação. Saibam que levarei lembranças únicas de todos.

Muito obrigado!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xiii
Resumo.....	xiv
Abstract.....	xv
CAPITULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1. Aspectos gerais	1
1.2. Objetivos	2
1.3. Justificativas	3
1.4. Ineditismo.....	3
CAPITULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. Biomateriais.....	4
2.1.1. Classificação e Propriedade dos Biomateriais.....	5
2.1.2. Evolução dos Biomateriais.....	8
2.1.3. Tipos de Biomateriais.....	8
2.2. Biocerâmicas.....	10
2.3. Biocimento.....	12
2.3.1 - Cimentos de fosfatos de cálcio (CPC).....	15
2.3.2. Características dos Fosfatos Tricálcios (TCP).....	16
2.3.3. Hidroxiapatita (HA).....	17
2.3.4. Características Cristalográficas da Hidroxiapatita.....	18
2.3.5. Substituições iônicas na estrutura da Hidroxiapatita.....	20
2.3.6. β – Pirofosfato de Cálcio (β -CCP).....	21
2.4. Síntese dos cimentos de fosfato de cálcio.....	23
2.4.1 Biocimentos Bifásicos.....	26

2.4.2 Biocimentos Bifásicos Sintetizados.....	28
2.5. Resíduos Sólidos.....	33
2.5.1. Classificação dos Resíduos Sólidos.....	33
2.6. Mármore.....	34
2.6.1. Produção e extração.....	36
2.6.2. Geração de resíduo durante o beneficiamento.....	38
2.6.3. Reutilização do resíduo de mármore.....	39
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
3.1. Matérias-primas.....	42
3.2. Beneficiamento da matéria-prima.....	42
3.3. Caracterizações da matéria-prima.....	43
3.3.1. Difratomia de Raios X (DRX).....	43
3.3.2. Fluorescência de Raios X (FRX).....	44
3.3.3. Análises térmicas (ATD/ATG).....	45
3.3.4. Análise granulométrica.....	45
3.3.5. Análise morfológica.....	45
3.3.6. Microscopia Confocal.....	46
3.4. Síntese do biocimento.....	46
3.5. Caracterização dos biocimentos sintetizados.....	48
3.5.1. Difratomia de Raios X (DRX).....	48
3.5.2. Análises térmicas (ATD/ATG).....	50
3.5.3. Espectroscopia de Infravermelho pela Transformada de Fourier (FTIR)...	50
3.5.4. Análise de tamanho do cristalito.....	51
3.5.5. Análise morfológica.....	52
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53

4.1 – Caracterização do Resíduo de Mármore.....	53
4.1.1. Análise química.....	53
4.1.2. Análise mineralógica.....	54
4.1.3. Análises térmicas (ATD/ATG).....	54
4.1.4. Análise granulométrica.....	55
4.1.5. Análise morfológica.....	56
4.2 – Caracterização do biocimento sintetizado.....	58
4.2.1. Difractometria de Raios-X (DRX).....	58
4.2.2. Análises térmicas (ATD e ATG) dos biocimentos.....	62
4.2.3. Espectroscopia de Infravermelho pela Transformada de Fourier (FTIR)....	67
4.2.4. Análise de Tamanho do Cristalito.....	72
4.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	75
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	78
5.1. Conclusões.....	78
5.2. Sugestões para trabalhos futuros.....	79
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. As setas indicam os dentes esculpidos em concha substituindo os elementos perdidos. (Ring, 1995).....	5
Figura 2.2. Dependência da biocompatibilidade. Adaptado de Orefice (2006).....	6
Figura 2.3. Demonstração da bioatividade de um biomaterial aplicado em tecido ósseo (Orefice et al., 2006).....	7
Figura 2.4 – Evolução dos biomateriais. Adaptado de Dalmônico et al., (2012)..	8
Figura 2.5. Esquema de decomposição dos fosfatos tricálcio (Oliveira, 2010)....	16
Figura 2.6. Estrutura cristalina e parâmetros de rede da fase TCP- β (Bignon, 2002; Bandyopadhyay et al., 2006).....	17
Figura 2.7. Ilustra DRX do osso e da hidroxiapatita (De Jong, 1926).....	18
Figura 2.8. Sistema de arranjo atômico da hidroxiapatita (Elliot, 1994).....	19
Figura 2.9. Esquema da célula unitária (Elliot, 1994).....	19
Figura 2.10. Difratoograma da whitlockita magnésiana e hidroxiapatita obtida por Kim et al. (2017).....	21
Figura 2.11. Estrutura Cristalina do β -pirofosfato de cálcio (Kim, et al., 2018)....	22
Figura 2.12. Esquema geral de obtenção de biocimentos a partir da composição Ca/P. (Yamamoto et al., 1998; Driessens et al., 2002).....	24
Figura 2.13. Diagrama de fase relacionando a concentração CaO-P ₂ O ₅ para formação de fosfatos de cálcio Ca/P molar (Dorozhkin, 2012).....	26
Figura 2.14. DRX de pós de fosfato de cálcio obtidos das conchas calcárias fossilizadas. Figura à esquerda sintetizada a 900°C/2h e à direita sintetizada à 1200°C/2h (Silva, 2012).....	28
Figura 2.15. Espectrograma de FT-IR obtido sobre o pó de fosfato de cálcio recuperado da calcinação razão 1,5 molar (Silva, 2012).....	29
Figura 2.16. Morfologia do fosfato de cálcio calcinado a 900°C/2h. Figura da esquerda: Ca/P=1,4. Figura da direita: Ca/P=1,5 (Silva, 2012).....	29
Figura 2.17. DRX do material obtido a partir da rota que HNO ₃ e Na ₂ HPO ₄ como reagentes. Todos os picos de difração presentes pertencem a fase β -	

TCP (Gomes <i>et al.</i> , 2012).....	30
Figura 2.18. Difratoograma de raios x do produto obtido na razão molar de 1M, com relação estequiométrica de Ca/P de 1:1M (Corrêa, 2015).....	31
Figura 2.19. Difratoograma de raios x do produto obtido na razão molar de 1M, com relação estequiométrica de Ca/P de 1,5:1M (Corrêa, 2015).....	31
Figura 2.20. Comportamento térmico (ATG) do biomaterial sintetizado por Corrêa (2015).....	32
Figura 2.21. Espectroscopia de Infravermelho pela transformada de Fourier obtida por Corrêa (2015).....	32
Figura 2.22. Difratoograma de raios X do mármore utilizado por Ribeiro (2015) em sua tese.....	35
Figura 2.23. Etapas do beneficiamento do Mármore (Gomes <i>et al.</i> , 2004).....	36
Figura 3.1. Fluxograma das etapas envolvidas no procedimento experimental..	41
Figura 3.2. Matérias-primas utilizadas na preparação dos biocimentos.....	42
Figura 3.3. Ficha JCPDS da Calcita nº 01 – 0837.....	43
Figura 3.4. Ficha JCPDS da Dolomita nº 02 – 0767.....	44
Figura 3.5. Pós sintetizados após o processo de tratamento térmico de 900 °C durante 2 h.....	48
Figura 3.6. Ficha JCPDS-ICDD do β-pirofosfato de cálcio: 09-0346.....	49
Figura 3.7. Ficha JCPDS-ICDD da Whitlockita Magnésiana 13-0404.....	49
Figura 3.8. Pastilhas de KBr confeccionadas com os biocimentos sintetizados para ensaio de FTIR.....	51
Figura 4.1. Difratoograma de raios-X do resíduo de mármore.....	54
Figura 4.2. Curvas ATD/TD do resíduo de mármore.....	55
Figura 4.3. Curva granulométrica do resíduo de mármore.....	56
Figura 4.4 - Micrografia ótica do resíduo, aumento 116x.....	57
Figura 4.5. Micrografia de MEV do resíduo de mármore.....	57
Figura 4.6. Difratoograma de raios-x para biocimento sintetizado a razão molar Ca/P 0,5M. C = β-pirofosfato de cálcio e W = Whitlockita magnésiana.....	59

Figura 4.7. Difratoograma de raios-x para biocimento sintetizado a razão molar Ca/P 1,0M. C = β -pirofosfato de cálcio e W = Whitlockita magnésiana.....	59
Figura 4.8. Difratoograma de raios-x para biocimento sintetizado a razão molar Ca/P 1,5M. C = β -pirofosfato de cálcio e W = Whitlockita magnésiana.....	60
Figura 4.9. Difratoograma de raios-x para biocimento sintetizado a razão molar Ca/P 2,0M. C = β -pirofosfato de cálcio e W = Whitlockita magnésiana.....	60
Figura 4.10 – Difratoograma de raios-x para biocimento sintetizado a razão molar Ca/P 2,5M. C = β -pirofosfato de cálcio e W = Whitlockita magnésiana.....	61
Figura 4.11. Difratoograma de raios-x para biocimento sintetizado a razão molar Ca/P 3,0M. C = β -pirofosfato de cálcio e W = Whitlockita magnésiana.....	61
Figura 4.12. Curvas do comportamento térmico do biocimento obtido com a razão Ca/P 0,5M.....	63
Figura 4.13. Curvas do comportamento térmico do biocimento obtido com a razão Ca/P 1,0M.....	64
Figura 4.14. Curvas do comportamento térmico do biocimento obtido com a razão Ca/P 1,5M.....	64
Figura 4.15. Curvas do comportamento térmico do biocimento obtido com a razão Ca/P 2,0M.....	65
Figura 4.16. Curvas do comportamento térmico do biocimento obtido com a razão Ca/P 2,5M.....	65
Figura 4.17. Curvas do comportamento térmico do biocimento obtido com a razão Ca/P 3,0M.....	66
Figura 4.18. Espectrograma obtido por FTIR sobre o biocimento sintetizado a 0,5M.....	67
Figura 4.19. Espectrograma obtido por FTIR sobre o biocimento sintetizado a 1,0M.....	68
Figura 4.20 - Espectrograma obtido por FTIR sobre o biocimento sintetizado a 1,5M.....	69
Figura 4.21 - Espectrograma obtido por FTIR sobre o biocimento sintetizado a 2,0M.....	70
Figura 4.22. Espectrograma obtido por FTIR sobre o biocimento sintetizado a 2,5M.....	71
Figura 4.23. Espectrograma obtido por FTIR sobre o biocimento sintetizado a 3,0M.....	72

Figura 4.24. Gaussianas geradas por software para os biocimentos a diferentes razões molares.....	73
Figuras 4.25 - Micrografias obtidas por MEV dos biocimentos sintetizados, aumento de 14000x: a) Ca/P 0,5M; b) Ca/P 1,0M; c) Ca/P 1,5M; d) Ca/P 2,0M; e) Ca/P 2,5M e f) Ca/P 3,0M.....	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Aplicações, vantagens e desvantagens de vários tipos de biomateriais (Blakeslee, 1971, Park, 1980, Aoki, 1988 e Kawachi et al., 2000)..	9
Tabela 2.2. Agrupamento das biocerâmicas quanto à resposta biológica (Hench, 1991).....	11
Tabela 2.3. Biocimento de fosfato de cálcio de suas propriedades. Adaptado de Dorozhkin (2011).....	14
Tabela 2.4. Métodos de síntese de fosfatos de cálcio com a técnica via-úmida.	25
Tabela 2.5. Composição química do Mármore apresentada por Almeida (2014), Ribeiro (2015), Felipe-Sesé et al. (2011) e Arrivabene (2008).....	35
Tabela 2.6. Resíduos Gerados no beneficiamento de Rochas Ornamentais.....	38
Tabela 4.1. Análise química do resíduo de mármore.....	53
Tabela 4.2. Posição e intensidade dos picos principais do DRX dos biocimentos sintetizados a diferentes razões molares.....	72
Tabela 4.3. Cálculos realizados para estimar o tamanho do cristalito.....	74

Resumo da Tese de doutorado apresentada ao CCT-UENF como parte dos requisitos para obtenção do grau de doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCIMENTO DE FOSFATO DE CÁLCIO USANDO RESÍDUO DE MÁRMORE

Thiago de Freitas Almeida

21 de Fevereiro de 2018

Orientador: Prof. José Nilson França de Holanda

Este trabalho de doutorado teve como objetivo principal sintetizar e caracterizar biocimento de fosfato de cálcio a partir do carbonato de cálcio presente no resíduo de mármore. A síntese ocorreu através do ataque químico do resíduo de mármore com ácido nítrico, por via úmida e adição de fosfato dissódico à suspensão. O material obtido desse processo foi filtrado a vácuo e posteriormente calcinado em forno elétrico a 900 °C durante 2h. Foram realizadas análises física, química, mineralógica, morfológica do resíduo e do material sintetizado para a comprovação do biocimento obtido nesta pesquisa. Os resultados experimentais mostraram que o resíduo de mármore é composto principalmente por carbonato de cálcio (CaCO_3), a fase mineralógica presente no resíduo é a Calcita. Ficou comprovado a obtenção de um biocimento composto por uma mistura binária de β -pirofosfato de cálcio e Whitlockita magnésiana em todas as composições molares estudadas. Os resultados também mostraram que à medida que se muda a razão molar entre Ca/P, a intensidade das fases também se altera. Os biocimentos sintetizados apresentaram uma grande estabilidade térmica comprovada através de análises térmicas e suas partículas apresentaram cristalitos na escala nanométrica. Esse tamanho reduzido dos cristalitos potencializa as propriedades dos biocimentos.

Palavras-chave: Resíduo de Mármore, Biocimento, Fosfatos de Cálcio.

Abstract of thesis presented to CCT-UENF as part of the requirements for obtaining the Doctor Degree in Material Engineering and Science.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CALCIUM PHOSPHATE BIO CEMENT USING MARBLE RESIDUE.

Thiago de Freitas Almeida

February, 21th 2018

Advisor: Prof. José Nilson França de Holanda

This thesis had the main objective of synthesizing and characterizing calcium phosphate bio cement from the calcium carbonate present in the marble residue. The synthesis occurred through the chemical digestion of the marble residue with nitric acid, by wet process and addition of disodium phosphate to the suspension. The material obtained from this process was vacuum filtered and then calcined in an electric oven at 900°C for 2 hours. Physical, chemical, mineralogical and morphological analyzes were realized in residue and synthesized material to prove the bio cement obtained in this research. The experimental results showed that the marble residue is mainly composed of calcium carbonate (CaCO₃), the mineralogical phase present in the residue is Calcite. It has been proven to obtain a biocide composed of a binary mixture of calcium β-pyrophosphate and Whitlockite magnesium in all molar compositions studied. The results also showed that as the molar ratio between Ca / P changes, the intensity of the phases also changes. The synthesized biosolids presented a great thermal stability proven through thermal analysis and their particles presented crystallites in the nanoscale. This reduced size of crystallites enhances the properties of biosciences.

Key words: Marble residue, Bio cement, Calcium phosphate.

Capítulo 1 – Introdução

1.1 - Aspectos Gerais

O setor industrial Brasileiro produz enormes quantidades de diversos tipos de resíduos sólidos todos os anos. Um dos grandes desafios é encontrar soluções que viabilizem a valorização dos resíduos sólidos na produção de novos e/ou antigos produtos de engenharia. Neste contexto a indústria cerâmica tem se demonstrado promissora como uma alternativa para o destino de grandes quantidades de resíduos sólidos poluentes (Segadães *et al.*, 2006, Barata *et al.* 2012), de diversos tipos e origens, quando comparado aos métodos tradicionais.

O Brasil detém um número expressivo de indústrias de rochas ornamentais. Estima-se que o Brasil tenha produzido 10 milhões de toneladas de rochas ornamentais em 2016, tendo sido a região Sudeste responsável por cerca de 64% deste volume. Os mármore, travertinos e calcários representaram cerca de 20% da produção total no ano, ou seja, cerca de 2 milhões de toneladas (Abirochas, 2017). Esta forte atividade industrial de extração e beneficiamento de rochas ornamentais gera enormes quantidades de resíduos sólidos, que podem causar consequências negativas à segurança do meio ambiente e das pessoas (Manhães e Holanda, 2008). Estes resíduos não têm uma aplicação prática definida. Por este motivo, eles são em grande parte descartados em rios, lagoas, lagos, córregos e no meio ambiente, resultando em impactos negativos para o meio ambiente.

Neste trabalho foi dado destaque ao reaproveitamento do resíduo de mármore composto principalmente de carbonato de cálcio (CaCO_3) (Saboya *et al.*, 2007), sendo uma importante fonte de CaO .

Os biomateriais cerâmicos são considerados materiais avançados definidos como sólidos inorgânicos podendo ser constituídos por fases cristalinas ou amorfas, podem ser quimicamente inertes ou não (Gilapa, 2001).

Neste contexto, tem-se destacado os cimentos a base de fosfato de cálcio por serem altamente promissores em aplicações biomédicas, principalmente por sua biocompatibilidade, bioatividade e osteocondutividade (Camargo *et al.*,

2009). De acordo com a literatura tem ocorrido um número crescente de pesquisas sobre a síntese e caracterização de pós de biocimentos de fosfato de cálcio (Camargo *et al.*, 2010; Alonso, 2011; Gomes *et al.*, 2012; Dalmônico *et al.*, 2012; Corrêa, 2015; Dorozhkin, 2016; Kim *et al.*, 2018).

A síntese de pós de cimento de fosfato de cálcio pode ser realizada por diferentes métodos tais como precipitações em solução aquosa, reações em estado sólido, métodos hidrotérmicos, processo via úmida, sol-gel e micro-emulsão (Kawachi *et al.*, 2000; Karvat *et al.*, 2004; Bellini, 2007; DeLima, 2007; Oliveira, 2010; Souza, 2010; Kim *et al.*, 2018).

Em relação ao número de fases encontradas nos biocimentos sintetizados, atualmente as formulações mais conhecidas são as bifásicas e trifásicas, porém mais formulações podem talvez ser fabricadas no futuro. Todos os ortofosfatos de cálcio bifásico e trifásico atualmente conhecidos consistem apenas de fases de alta temperatura, como α -TCP, β -TCP, HA entre outros (Dorozhkin, 2011).

Segundo Dalmônico *et al.*, (2012) para a síntese utilizam-se matérias primas de alta pureza, fornecidas por laboratórios, como: o carbonato de cálcio (CaCO_3) fornecido pelo laboratório LabMaster que apresenta 99% de pureza e o ácido fosfórico (H_3PO_4) fornecido pelo laboratório Nuclear, com índice de pureza 85%. Essas matérias primas apresentam um alto custo na produção dos biomateriais.

Neste contexto, o presente trabalho estudou a possibilidade de valorização de resíduo de mármore rico em carbonato de cálcio como uma importante fonte de material carbonato na fabricação de biocimento de fosfato de cálcio proporcionando uma redução de custos na fabricação.

1.2 – Objetivos

O objetivo principal deste trabalho de tese de doutorado foi o desenvolvimento e caracterização de uma nova rota para obtenção do biocimento de fosfato de cálcio utilizando resíduo sólido proveniente da indústria de rochas ornamentais, especificamente o resíduo de mármore.

Os objetivos específicos foram:

- a) Caracterização das matérias-primas de partida.

-
-
- b) Formulação do biocimento de fosfato de cálcio usando o resíduo de mármore.
 - c) Síntese do biocimento de fosfato de cálcio usando resíduo de mármore via método de precipitação a úmido.
 - d) Caracterização física, química e térmica do biocimento produzido.

1.3 – Justificativas

A pretensão deste trabalho de doutorado foi desenvolver pós de fosfato de cálcio para aplicações biomédicas, substituído a fonte de Cálcio tradicional por resíduo sólido de pó de mármore.

O Brasil gera enorme quantidade de resíduo de mármore, cujo descarte final é um grande problema ambiental e econômico da indústria de rocha ornamentais e marmorarias. O resíduo de mármore é um material rico em carbonato de cálcio. Neste contexto, é importante estudar a possibilidade de reaproveitamento do resíduo de mármore como fonte de cálcio na produção de um novo biocimento de fosfato de cálcio para uso em aplicações biomédicas. Portanto, essa tese de doutorado desenvolvida no tema proposto, certamente contribuirá para o desenvolvimento técnico-científico, ambiental, nacional e regional.

1.4- Ineditismo

O ineditismo deste trabalho de doutorado consiste em desenvolver e caracterizar o biocimento fosfato de cálcio, substituindo a fonte tradicional de cálcio por uma fonte alternativa, neste caso o resíduo de mármore. Uma revisão da literatura (Soares et al, 2006; Balázs et al., 2007; Camargo et al., 2010; Alonso, 2011; Gomes et al., 2012; Dalmônico et al., 2012; Corrêa, 2015; ; Dorozhkin, 2016; Kim *et al.*, 2018) mostrou que o resíduo de mármore não tem sido aplicado na produção de biocimentos de fosfato de cálcio. O desenvolvimento deste trabalho buscará suprir essa lacuna na literatura, para o caso específico de biocimento de fosfato de cálcio.

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

Neste capítulo são apresentados os principais conceitos sobre os temas desenvolvidos na pesquisa. Por meio de uma revisão bibliográfica, procurou-se demonstrar definições sobre biomateriais, biocerâmicas, biocimentos, bem como suas aplicações, tipos, classificações e propriedades. Logo após serão apresentados aspectos relevantes sobre a indústria de rochas ornamentais com ênfase na extração do mármore e os resíduos gerados por essa atividade industrial. Por fim será abordando a possibilidade de utilização desse resíduo visando à redução do impacto ao meio ambiente.

2.1. Biomateriais

A Segunda Conferência de Chester (1991) definiu a palavra “biomaterial” como nomenclatura médica. Definiu-se também que biomateriais são qualquer substância ou combinação de substâncias de origem natural ou sintética usadas como parte ou como todo de um sistema do corpo humano. Os biomateriais também podem ser destinados a avaliar, tratar, aumentar, ou substituir qualquer tecido, órgão ou função do organismo (Williams, 1991).

Porém, na prática o uso dos biomateriais remota desde a antiguidade. Fosseis encontrados comprovam que já eram praticadas substituições ósseas por conchas, corais, marfim, madeira e alguns tipos de metais em seres humanos. Na Europa, foram descobertos implantes dentários de Ferro que datam 200 a.C.. Fios de Ouro foram usados pelos Egípcios para fixar dentes ao maxilar durante vários séculos. Dentes artificiais foram esculpidos de ossos bovinos e implantados para suprir a falta dos dentes pelos Etruscos (Ring, 1995; Dorozhkin, 2009).

Há também conhecimento de implantes que datam 600 anos depois de Cristo, como mostra a mandíbula de origem Maia da Figura 2.1 em que dentes foram esculpidos em conchas e implantados em substituição aos elementos perdidos (Ring, 1995).

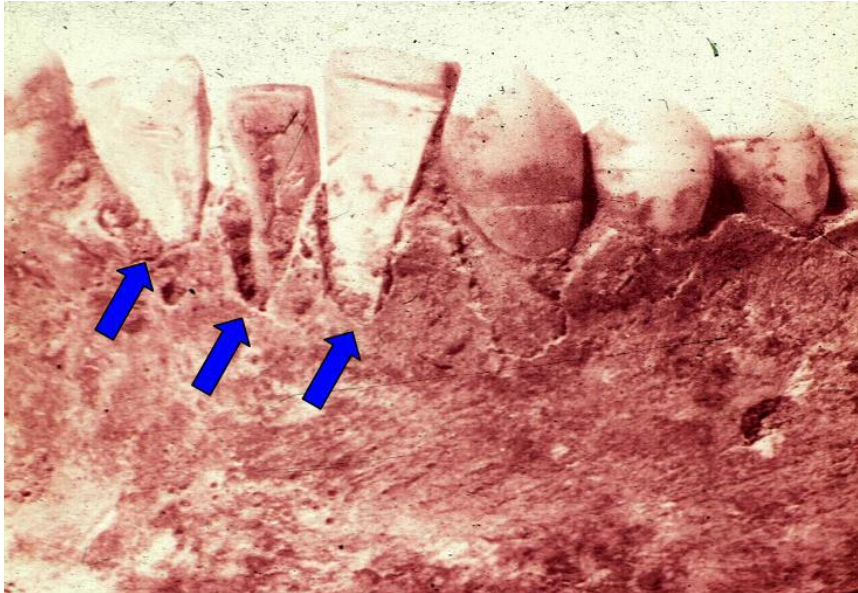


Figura 2.1. As setas indicam os dentes esculpidos em concha substituindo os elementos perdidos. (Ring, 1995).

Dreesman (1894) relatou o uso do gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) como biomaterial. A utilização de cerâmicas com essa finalidade remonta então desta época. Porém esse material apresentou uma resistência mecânica muito baixa e foi completamente reabsorvido pelo organismo, resultando em uma rápida fragmentação e degradação. Com propriedades pouco atrativas o gesso foi praticamente excluído como material implantável (Kawachi *et al.*, 2000).

2.1.1. Classificação e Propriedade dos Biomateriais

Os biomateriais podem ser classificados de várias formas. Quimicamente, eles podem ser classificados como metais, cerâmicas, polímeros e compósitos. Se classificados quanto à resposta biológica que induzem nos tecidos aos quais são implantados, eles podem ser biotoleráveis, bioinertes e bioativos. Os diferentes níveis de biocompatibilidade reforçam o fato de que nenhum material é totalmente aceito pelo organismo do receptor (Sykaras *et al.*, 2000).

Os biomateriais devem possuir três principais características, são elas: biocompatibilidade, biofuncionabilidade e a bioatividade.

- **Biocompatibilidade:** é uma característica complexa, envolve aspectos físico-químicos, cirúrgicos e de projeto. Está relacionada também com a aceitação

do implante e a interação entre o tecido ósseo/biomaterial (Orefice *et al.*, 2006), como ilustra a Figura 2.2.

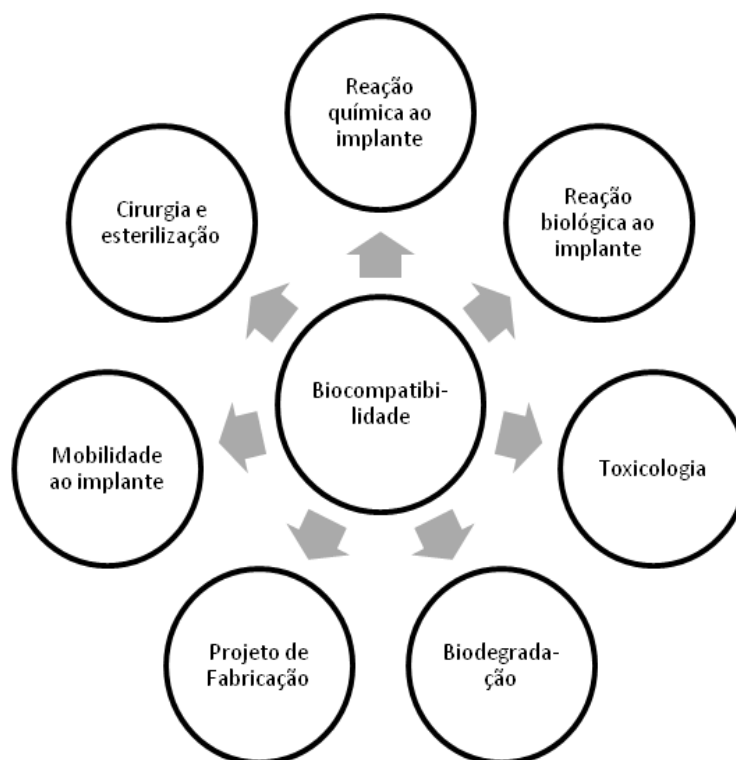


Figura 2.2. Dependência da biocompatibilidade. Adaptado de Orefice (2006).

- Biofuncionalidade: é a capacidade de o biomaterial desempenhar a função estético-dinâmica, mecânica, física, química e biológica que permite ao implante ou ao dispositivo desempenhar as funções desejadas (Black, 1992; Petto de Souza, 2009).
- Bioatividade: está relacionada com o comportamento fisiológico, é a interação entre o tecido vivo e o biomaterial, favorecendo a integração do biomaterial com o sistema receptor, estimulando os processos físico-químicos naturais (Camargo *et al.*, 2009).

Uma demonstração da bioatividade está representada na Figura 2.3. Quando aplicado na reconstrução de tecido ósseo, um determinado biomaterial tende a preencher a cavidade, como observamos em (A), a adsorção e ligação interfacial do biomaterial com o tecido ósseo hospedeiro é observada em (B), a neoformação óssea e interação de osseoindução e de osseointegração do biomaterial com o tecido ósseo hospedeiro é demonstrada em (C), e a formação do novo tecido ósseo e cicatrização do tecido ósseo hospedeiro é observada em (D).

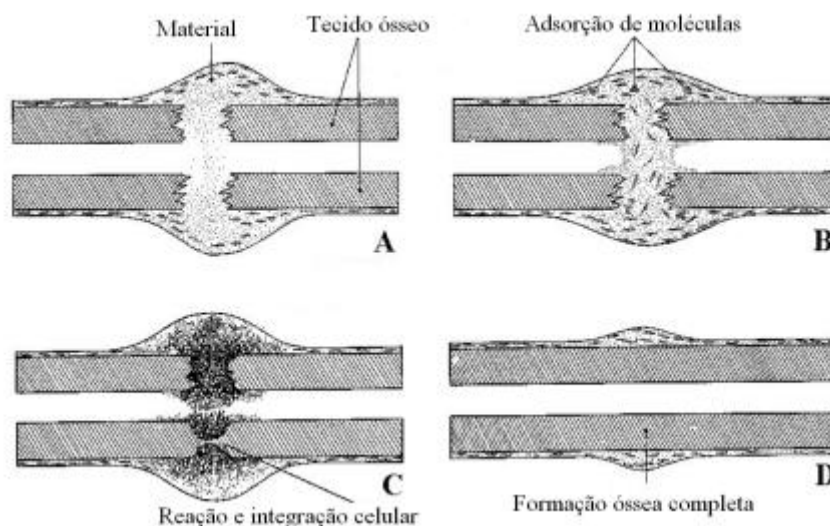


Figura 2.3. Demonstração da bioatividade de um biomaterial aplicado em tecido ósseo (Orefice *et al.*, 2006).

Segundo Alonso (2011) levando em consideração a resposta biológica desenvolvida na interface tecido vivo/implante, os biomateriais podem ser:

- **Biotoleráveis:** Materiais apenas tolerados pelo organismo que geralmente são isolados dos tecidos adjacentes por meio da formação de uma camada envoltória de tecido fibroso. Quanto maior a camada de tecido fibroso formada, menor a tolerabilidade dos tecidos ao material. Nesta classificação podem-se incluir a maioria dos metais e polímeros sintéticos.
- **Bioinertes:** Materiais tolerados pelo organismo, mas em que a formação do envoltório fibroso é praticamente inexistente. A alumina, a zircônia, o titânio e as ligas de titânio e carbono constituem os principais exemplos destes materiais.
- **Bioativos:** Materiais em que ocorrem ligações de natureza química entre o material e o tecido ósseo sem a formação de uma camada conectiva intermediária (osteointegração). Apresentam uma similitude química com a fase mineral do osso: vidros, vitrocerâmicos baseados em fosfatos de cálcio, hidroxiapatita e fosfatos de cálcio.
- **Absorvíveis:** Após certo período de tempo em contato com os tecidos são degradados, solubilizados ou fagocitados pelo organismo sendo o β -fosfato tricálcico (β -TCP) e o poli (ácido lático) exemplos mais clássicos.

2.1.2. Evolução dos Biomateriais

Somente após a Segunda Guerra Mundial houve avanços significativos na área dos biomateriais. Nesse contexto, Dalmônico *et al.*, (2012) propõe uma linha evolutiva para os biomateriais, esta linha está representada na Figura 2.4.

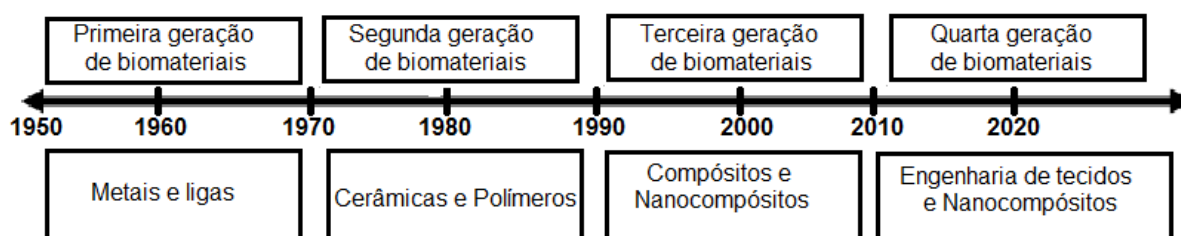


Figura 2.4. Evolução dos biomateriais. Adaptado de Dalmônico *et al.*, (2012).

Como observamos na Figura 2.4 os metais e suas ligas foram à primeira geração de biomateriais, desenvolvida aproximadamente até o final da década de 60, engloba-se nessa primeira geração metais como o titânio e ligas como o aço. Entre as décadas de 70 e 90 foram desenvolvidas a segunda geração de biomateriais, destacam-se nessa fase os biovidros e as biocerâmicas fosfatadas. A terceira geração é formada por compósitos e nanocompósitos, com biocompatibilidade, bioatividade e alta superfície reativa. A quarta geração, trata-se de uma estimativa, aonde através da engenharia de tecidos, nanotecnologia e os nanomateriais, conduzirão a compreensão dos processos de formação de tecido ósseo, envolvendo os processos de osseointegração, osseointegração e da formação de um novo tecido ósseo, em conjunção com células osseogênicas (Hench, 1998, Murugan *et al.*, 2004 e Santos *et al.*, 2007; Dalmônico *et al.*, 2012).

2.1.3. Tipos de Biomateriais

Como visto anteriormente os materiais utilizados na substituição de ossos ou órgãos são denominados biomateriais e devem apresentar propriedades de modo a estimular uma resposta adequada no organismo implantado. Os materiais sintéticos utilizados para estes fins podem ser metais,

polímeros, compósitos, cerâmicas e vidros. A Tabela 2.1 relaciona algumas aplicações desses biomateriais, bem como suas vantagens e desvantagens.

Tabela 2.1. Aplicações, vantagens e desvantagens de vários tipos de biomateriais (Blakeslee, 1971, Park, 1980, Aoki, 1988 e Kawachi *et al.*, 2000)

Biomateriais	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Polímeros: Polietileno PTFE Poliéster Poliuretano PMMA Silicona	Alta força de tensão, alta resistência a desgaste, energia de deformação alta	Baixa resistência mecânica, degradação dependente do tempo.	Suturas, artérias, veias, maxilofacial (nariz, orelha, maxilar, mandíbula, dente), cimento, tendão artificial, oftamologia.
Metais e Ligas: Aço inoxidável Liga de titânio Liga de cobalto-cromo	Boa compatibilidade, resistência a corrosão, inércia, alta resistência a compressão.	Baixa biocompatibilidade, corrosão em meio fisiológico, perda das propriedades mecânicas com tecidos conectivos moles, alta densidade.	Fixação ortopédica (parafusos, pinos, placas, fios hastes), implante dentário.
Cerâmicas e Vidros: Alumina Zircônia Fosfatos de Cálcio Porcelanas Vidro bioativos	Boa biocompatibilidade, inércia, resistência à corrosão, alta resistência à compressão	Baixa força de tensão, baixa resistência mecânica, baixa elasticidade, alta densidade	Ossos, juntas, dentes, válvulas, tendões, vasos sanguíneos e traqueias artificiais
Compósitos: Fibra de carbono-resina termofixa Fibra de carbono-termoplástico Carbono-carbono Fosfato de cálcio-colágeno	Boa biocompatibilidade, inércia, resistência à corrosão, alta força de tensão.	Material de fabricação incompatível	Válvula cardíaca artificial (carbono ou grafite pirolítico), implantes de juntas de joelho (fibra de carbono reforçada com polietileno de alta densidade)

O leque de aplicabilidade dos biomateriais apresentado na Tabela 2.1, assim como seus pontos positivos e negativos afirmam a necessidade de formas e morfologias ainda mais apropriadas para sua utilização, fazendo da pesquisa nesta área do conhecimento um trabalho de característica eminente e interdisciplinar.

2.2. Biocerâmicas

Segundo Kingery *et al.* (1976) cerâmica é a ciência de fazer e utilizar artigos sólidos, essencialmente compostos por materiais inorgânicos, não metálicos, frágeis, podendo ser compostos ou não e tratados termicamente. A cerâmica tradicional possui capacidade limitada, o que não permite competir com metais dúcteis e polímeros para aplicações técnicas. No entanto, durante as últimas décadas, técnicas inovadoras na fabricação de cerâmica levaram à sua utilização como material de alta tecnologia, tais como as biocerâmicas.

Denominadas, cerâmica de alta tecnologia ou cerâmicas avançadas, as biocerâmicas são definidas como sólidos inorgânicos podendo ser constituídas por fases cristalinas ou amorfas, podem ser, quimicamente inertes ou não (Gilapa, 2001).

As biocerâmicas têm baixos níveis de reatividade superficial em comparação com outros materiais tais como polímeros e metais, e uma melhor biocompatibilidade. Em geral as biocerâmicas apresentam alta dureza (HV), alta temperatura de fusão, baixo coeficiente de tenacidade à fratura (K_{Ic}), baixa condutividade térmica e elétrica (Barry *et al.*, 2007).

As características físicas e químicas das biocerâmicas dependem das matérias primas utilizadas, do método de processamento e mistura das fases que constituem o pó biocerâmico. Quando aplicadas no corpo humano, as biocerâmicas devem ser atóxicas, não alérgicas e não cancerígena para toda a vida (Marti, 2000).

O Japão foi o primeiro a usar cerâmica bioinerte para fixação óssea de pinos ou parafusos em cirurgia ortopédica e também como enchimentos ósseos por causa de sua boa biocompatibilidade. Ideias para a utilização de placas e parafusos cerâmicos em aplicações médicas sempre estiveram presentes, mas nunca se conseguiu em larga escala devido a preocupações

sobre a estabilidade mecânica dos mesmos. É grande o risco de falha e a falta de possibilidades de flexão não promoveu a utilização das cerâmicas para fixação dos ossos (Marti, 2000).

As biocerâmicas têm sido empregadas na forma densas e/ou microporosas, contudo o aumento da microporosidade diminuir os valores das propriedades mecânicas do biomaterial. As biocerâmicas microporosas podem favorecer o crescimento de tecido ósseo no interior do biomaterial, melhorando a osseointegração e a qualidade de interface entre biomaterial e o tecido ósseo (Chang *et al.*, 2000; Zavaglia, 2003).

Com o aumento do número de biomateriais utilizados, principalmente os materiais cerâmicos e os diversos aspectos envolvidos na interação com os tecidos vivos, fez-se necessário separá-los e classificá-los em diversos grupos. Hench (1991) estabeleceu uma classificação na qual as cerâmicas são agrupadas em quatro classes, de acordo com a resposta desenvolvida na interface tecido vivo/implante, esta classificação é mostrada na Tabela 2.2.

Tabela 2.2. Agrupamento das biocerâmicas quanto à resposta biológica (Hench, 1991)

Tipos de biocerâmica	Interação com os tecidos	Exemplos
Inertes	Não há interação química nem biológica.	Alumina
Porosas	Ocorre o crescimento interno dos tecidos entre os poros.	Aluminatos e hidroxiapatita porosa
Bioativas	Ocorre uma forte ligação na interface osso/implante.	Biovidros, hidroxiapatita e vitro-cerâmicas.
Absorvíveis	As biocerâmicas são absorvidas e formam o tecido ósseo.	Fosfato tricálcico

Das biocerâmicas existentes destacam-se os biocimentos de alumina- α , hidroxiapatita e os fosfatos de cálcio- α e β .

Essas biocerâmicas vêm sendo largamente aplicadas em cirurgias ortopédicas, traumatológicas e odontológicas, no tratamento maxilofaciais, enchimento e reconstituição do tecido ósseo, por apresentarem boa biocompatibilidade e bioatividade (Soares, 2006; Bellini, 2007; Camargo, 2010).

Na Ortopedia, as biocerâmicas são utilizadas no tratamento de defeitos do esqueleto humano, reconstituição de perda óssea e como elemento matricial em tratamentos preventivos de osteoporose na estrutura óssea (Lopes, 1999; Camargo, 2010).

Na Traumatologia são aplicadas no reparo de fraturas, alongamento ósseo, reconstituição e formação óssea perdida e na estabilização mecânica de implantes (Tadic, 2004; Bellini, 2007).

Na Odontologia: pode ser usada no tratamento da estrutura dental perdida por caries ou por fratura, na recuperação da estrutura do esmalte perdida por ataques ácidos ou pelos tratamentos estéticos de clareamento da superfície dental e no tratamento de remineralização do esmalte sobre a superfície dental (Batista, 2004; Ribeiro, 2004).

No entanto, embora exista esta ampla gama de aplicações das biocerâmicas com bons resultados, muitos autores apontam como desvantagem, a lentidão de sua absorção. A reabsorção é uma característica desejada para uma boa resposta do biomaterial, já que o processo de degradação é concomitante com a reposição do tecido ósseo em formação (Ribeiro, 2004; Camargo, 2010; Silva, 2012). Desta forma, os estudos sobre as biocerâmicas vêm se intensificando para suprir esta necessidade de tempo otimizado.

2.3. Biocimento

As biocerâmicas obtidas da composição Cálcio/Fósforo (Ca/P), vêm sendo estudadas e desenvolvidas desde 1983 (Khairoun *et al.* 1999), mas o termo "Cimento de fosfato de cálcio" foi introduzido somente por Gruninger (1984).

Os biocimentos são geralmente misturas de pó de fosfato de cálcio e fosfato de sódio, quando misturados com água, hidratam produzindo uma ou mais fases, levando ao endurecimento espontâneo do biomaterial à

temperatura ambiente ou corpórea, de forma que um ou mais constituintes do pó são dissolvidos e um ou mais compostos são precipitados, tendo como resultado um ou mais tipos de fosfatos de cálcio (Wang *et al.*, 2001; Dos Santos *et al.*, 2002; Yuasa *et al.*, 2004).

Em aplicações cirúrgicas ortopédicas e odontológicas os biocimentos atuam principalmente na reparação e reconstrução óssea (Khairoun *et al.* 1999), são fáceis de modelar durante o processo cirúrgico, favorecem a osteointegração e osteoindução, transformando-se em novo osso pela atividade dos osteoclastos e osteoblastos. Devido a essas características, os biocimentos, apresentam uma aplicação promissora (Liu *et al.* 2003, Kumta *et al.* 2005).

Os biocimentos de Ca/P são de especial importância para os seres humanos porque representam a parte inorgânica do corpo como ossos e dentes ou como patológicos (ou seja, aqueles que aparecem devido a várias doenças: tecidos calcificados). (Lowenstam, 1989 e Mann, 1996).

Portanto, devido à semelhança química para tecidos biológicos calcificados a maioria dos biocimentos de Ca/P preparados artificialmente possuem notável biocompatibilidade e bioatividade (Dorozhkin, 2011).

A razão molar entre Cálcio e Fósforo pode variar numa larga escala assim os biocimentos de Ca/P disponíveis são apresentados na Tabela 2.3 com as respectivas razões molares, fórmulas químicas, abreviaturas padrão e dados de solubilidade (Dorozhkin, 2011).

A Tabela 2.3 mostra que os cimentos de fosfato de cálcio com relevância biológica podem ser bifásico, trifásico e multifásico. Com exceção do pirofosfato de cálcio ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$), a maioria dos fosfatos de cálcio está presente na forma de ortofosfatos de cálcio. Os ortofosfatos de cálcio são sais de ácido fosfórico tribásico e assim podem formar compostos que contêm os íons H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} ou PO_4^{3-} . Os fosfatos que contêm os íons HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} , geralmente, constituem os fosfatos de cálcio biologicamente importantes (ocorrem na fase mineral de ossos e dentes e também em várias calcificações patológicas). Em geral, as fases constituintes dependem das quantidades relativas das matérias primas utilizadas para obtenção do cimento. Além disso, ainda podem ser alteradas as proporções de estabilidade e solubilidade dos

biocimentos, concluindo que as formulações possuem propriedades ajustáveis (Elliot, 1994; Silva, 2006; Daculsi *et al.* 2010).

Tabela 2.3. Biocimento de fosfato de cálcio de suas propriedades. Adaptado de Dorozhkin (2011).

Razão Molar	Composto	Fórmula	Solubilidade a 25°C (g/L)	pH de estabilidade a 25°C
0,5	Fosfato mono cálcico monohidratado	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	~ 18	0,0- 2,0
0,5	Fosfato mono cálcico anidro	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	~ 17	[c]
1,0	Pirofosfato de cálcio	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	~ 0, 048	[c]
1,33	Fosfato octacálcico	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	~ 0.0081	5,5 - 7,0
1,5	α -Fosfato Tri cálcico	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	~ 0,0025	[a]
1,5	β - Fosfato Tri cálcico	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	~ 0.0005	[a]
1,2 – 2,2	Fosfato de cálcio amorfo	$\text{Ca}_x\text{H}_y(\text{PO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$, n=3-4,5; 15-20% H_2O	[b]	~ 5 - 12 [d]
1,67	Hidroxiapatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	~ 0,0003	9,5 - 12
1,67	Fluorapatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	~ 0,0002	7 - 12
1,67	Oxiapatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$		
2,0	Fosfato tetracálcico	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	~ 0,0007	[a]

[a] Esse composto não pode ser precipitado a partir de uma solução aquosa.

[b] Não pode ser medido precisamente.

[c] Estável a temperaturas acima de 100°C;

[d] Sempre meta estável.

2.3.1. Cimentos de fosfatos de cálcio (CPC)

Os primeiros estudos sobre cimentos de fosfatos de cálcio foram realizados por Legeros e Gruninger (Legeros et al., 1982); o primeiro CPC comercial reconhecido foi desenvolvido por Brown (Brown & Chow, 1983) utilizando misturas de pós de fosfato tetracálcico ($\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$) e hidrogeno fosfato de cálcio anidro (Ca_2HPO_4). Este material foi patenteado em 1985 (Brown & Chow, 1985) e desde então tem sido publicados inúmeros trabalhos científicos sobre a química, as propriedades físico-químicas e o comportamento *in vivo* deste e outros materiais.

Os cimentos de fosfatos de cálcio podem ser facilmente moldados e adaptados ao local de implantação, injetados através de vias minimamente invasivas, ou misturados com diversos fármacos para obter uma ação terapêutica determinada e localizada no local de implantação.

Os fosfatos de cálcio possuem similaridades com a composição química da matriz óssea possibilitando sua utilização na substituição de tecido ósseo. Tal similaridade favorece a interação entre o tecido vivo e o biomaterial mediante a formação de uma ligação química entre estes (Driessens *et al.*, 1998).

Para serem utilizados na prática clínica, os CPC devem possuir uma série de propriedades importantes tais como: ausência de toxicidade, capacidade de pega em contato com os fluidos biológicos corporais sem desintegração, tempos de pega *in vivo* razoáveis, pH aproximadamente igual ao neutro, ausência de efeitos exotérmicos, ausência de contração de volume, propriedades mecânicas adequadas após implantação e capacidade de induzir a formação e crescimento de novo tecido (Ginebra, 2010).

Os CPC consistem em uma fase sólida: pós de fosfatos de cálcio, e uma fase líquida: água ou solução aquosa de sais de fosfatos, que ao serem misturados à temperatura ambiente ou fisiológica endurecem devido à formação de um precipitado que contém um ou mais fosfato de cálcio, ocorrendo à pega pelo intercruzamento dos cristais deste precipitado (Driessens *et al.*, 1998).

Devido a citotoxicidade a preferência é dada aos CPCs que precipitem em forma de fosfato octálcico e hidroxiapatita deficiente em cálcio, já que estes

sistemas não produzem modificações no pH fisiológico quando precipitam e não provocam danos aos tecidos ao redor do implante. (Driessens *et al.*, 1998).

Devido a sua composição ser muito semelhante à estrutura óssea humana os fosfatos tricálcio- β e α (TCP- β e α), são, dentre os diferentes fosfatos de cálcio, os mais pesquisados. Com fórmula química $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, os fosfatos tricálcio não são estáveis em solução aquosa ou em presença de umidade, o que leva um incremento das pesquisas sobre estes biomateriais, devido a facilidade de dissolução no meio biológico (Raymay e Zhang, 2004).

2.3.2. Características dos Fosfatos Tricálcios (TCP)

Segundo Bignon (2002) o TCP acima de 800°C apresenta-se sob três fases polimórficas: uma romboédrica estável até temperaturas próximas de 1125 °C denominada de fase beta (TCP – β); uma fase monoclinica, estável na faixa de temperatura entre 1125 a 1430 °C chamada de fase alfa (TCP – α) e uma fase de alta temperatura (acima de 1430 °C) denominada de super alfa ou alfa' (TCP – super α ou TCP – α'). A forma cristalográfica β é a mais utilizada para a fabricação de substitutos ósseos em razão de sua taxa de adsorção em meios biológicos ou simulados, estimulando a neoformação e a reconstituição do tecido ósseo precoce.

Segundo Oliveira (2010), estas fases se decompõem conforme esquema representado na Figura 2.5 a seguir:

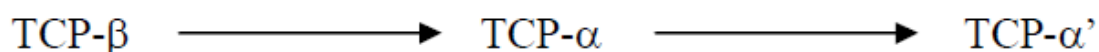


Figura 2.5. Esquema de decomposição dos fosfatos tricálcio (Oliveira, 2010).

Na formação do fosfato tricálcico a fase estável a baixa temperatura é o β -TCP, que a 1125 °C se transforma em α -TCP. Esta última fase é estável até 1430 °C, quando se transforma em α' -TCP estável até a temperatura de fusão. A transformação β -TCP em α -TCP é lenta e reversível, o que exige, para a obtenção do α -TCP de maior pureza, a utilização de tempos de patamar elevados a temperaturas superiores a 1200 °C e resfriamento brusco asseguram a máxima conversão e preservação da fase α -TCP à temperatura ambiente (Alves, 2005).

A estrutura cristalina e os parâmetros de rede das fases TCP- β e α são mostrados Figura 2.6.

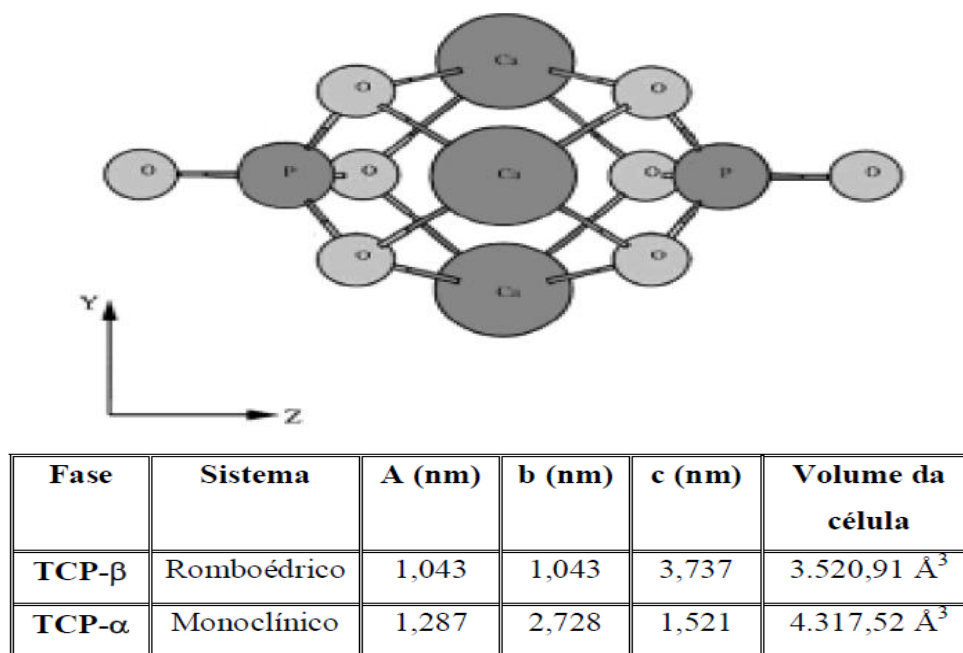


Figura 2.6. Estrutura cristalina e parâmetros de rede da fase TCP- β (Bignon, 2002 e Bandyopadhyay *et al.*, 2006).

2.3.3. Hidroxiapatita (HA)

A hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) - (HA) é outro cimento de fosfato de cálcio promissor para substituição óssea. Uma das primeiras biocerâmicas a ser sintetizada e processada com interesse de aplicações biomédicas, sendo aplicada na reconstituição e substituição de tecidos ósseos. O termo apatita é proveniente da palavra grega "apato", que significa engano. Werner (1790) foi um mineralogista que assim denominou o mineral, que na época não podia imaginar como o nome tinha tanto de verdade nas aplicações biomédicas. Na realidade, as apatitas possuem similaridade química e estrutural com a fase mineral presente em ossos e dentes, e assim não são rejeitadas pelo organismo (De Oliveira, 2010).

Tipos diferentes de hidroxiapatita podem ser produzidas utilizando diferentes técnicas de síntese, sendo a fase mais pesquisada a hidroxiapatita estequiométrica de composição $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Esta possui características mineralógicas e químicas semelhantes à cristalografia dos tecidos ósseos do esqueleto humano (Jun, 2003; Silva, 2007).

Os parâmetros mais importantes a serem controlados nessas sínteses são o pH, a temperatura de reação, o tempo de envelhecimento, a estequiometria dos precursores pois qualquer variação de composição leva à formação de mais de uma fase como a formação de pirofosfato de cálcio ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) – (CPP) para razões de $\text{Ca/P} < 1,5$, de hidroxiapatita ($(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)$ – (HA) e beta-fosfato tricálcico ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) – (β -TCP) para razões de $1,5 < \text{Ca/P} < 1,67$ e de hidroxiapatita ($(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)$ – (HA) e óxido de cálcio (CaO) para $\text{Ca/P} > 1,67$ (Zhao *et al.*, 2011).

De Jong (1926) realizou um estudo através da técnica de difratometria de raios X sobre ossos, mostrando em seus resultados, que estes eram constituídos por uma substância semelhante ao mineral apatita natural e/ou da hidroxiapatita sintética, representados na Figura 2.7.

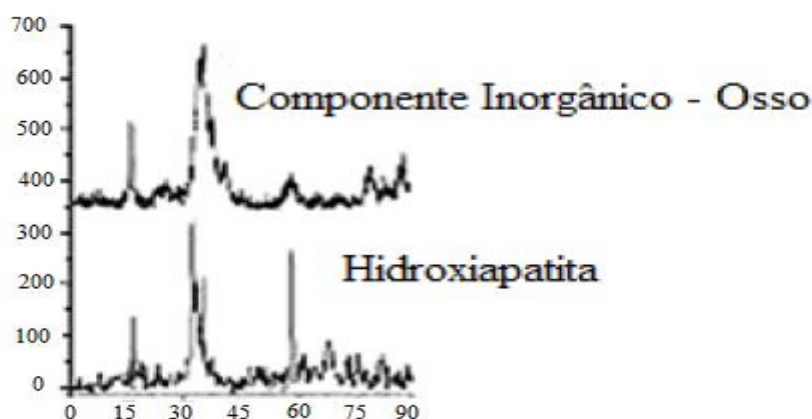


Figura 2.7. Ilustra DRX do osso e da hidroxiapatita (De Jong, 1926).

2.3.4. Características Cristalográficas da hidroxiapatita

A hidroxiapatita estequiométrica é um composto mineral com razão $\text{Ca/P} = 1,67$ molar, apresenta uma porcentagem em peso teórico de: 39,68% de Ca e 18,45% de P. Cristalograficamente, a estrutura da hidroxiapatita pertence ao sistema hexagonal que é caracterizado por uma simetria perpendicular a três eixos “a” equivalentes, formando ângulos de 120° entre si. A célula unitária da hidroxiapatita contém grupos Ca^{2+} , 6 grupos PO_4^{3-} e 2 grupos OH^- . O arranjo atômico da hidroxiapatita e a localização dos íons cálcio podem ser observados nas Figuras 2.8 e 2.9 respectivamente. (Hench, 2000; Desai, 2007; Conz *et al.*, 2010; Guastaldi *et al.*, 2010; Pereira *et al.*, 2009; Figueiredo *et al.*, 2009).

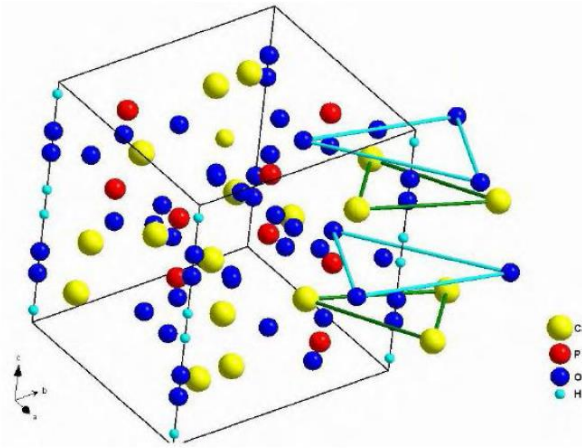


Figura 2.8. Sistema de arranjo atômico da hidroxiapatita (Elliot, 1994).

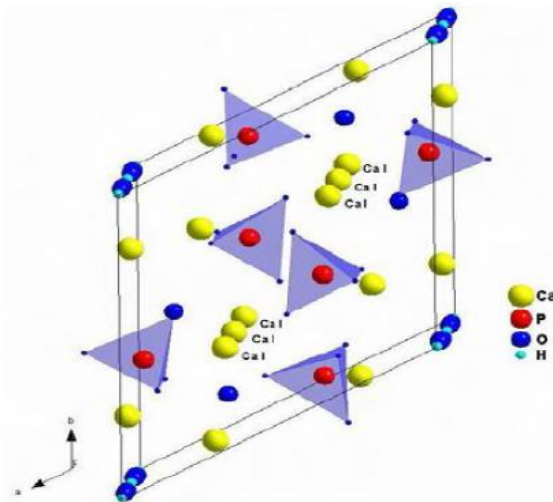


Figura 2.9. Esquema da célula unitária (Elliot, 1994)

A facilidade de substituições catiônicas e aniônicas é uma das propriedades mais importantes da hidroxiapatita e lhe é conferida por sua estrutura cristalina. Capaz de incorporar diferentes íons em sua estrutura, os íons Ca^{2+} podem ser substituídos por um grande número de cátions metálicos mono e divalentes, tais como K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , e íons trivalentes de elementos terra rara. (Legeros, 1991; Elliot, 1994;).

Todas as substituições podem alterar a cristalinidade, os parâmetros de rede, as dimensões dos cristais, a textura superficial, a estabilidade e a solubilidade da hidroxiapatita (Legeros, 1991). Considerando os parâmetros de rede: substituição no sítio OH^- causa expansão no eixo “a” e contração no eixo

“c”, enquanto que a substituição dos íons PO_4^{3-} causa contração no eixo “a” e expansão no eixo “c”. Além disso, a substituição dos íons PO_4^{3-} acarreta também a diminuição do tamanho dos cristais e da cristalinidade. As substituições catiônicas por Sr^{2+} e Mg^{2+} causam aumento da solubilidade (Rey *et al.*, 2007).

2.3.5. Substituições iônicas na estrutura da Hidroxiapatita

A habilidade da rede da hidroxiapatita em aceitar substituintes é enorme. Dentre os substituintes reportados em ossos e dentes estão: F^- , Cl^- , Na^+ , K^+ , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , citratos e carbonatos (Wopenka e Pasteris, 2005; Dorozhkin, 2007; Kim *et al.*, 2018).

Em especial o Magnésio, Mg^{2+} , é um dos íons-traço mais importante presente nos tecidos duros. O osso contém diferentes concentrações desse íon, adsorvido ou substituído na rede da hidroxiapatita. Sua concentração é de aproximadamente 0,1 a 0,4% no esmalte do dente, maior na dentina (acima de 1,1% e em torno de 0,6% no osso (Legeros, 1991). O magnésio substitui facilmente o cálcio (Ca^{2+}) na rede da hidroxiapatita, uma vez que seu raio iônico (0,66 Å) é bem menor que o do Ca (0,99 Å) e a níveis fisiológicos pode promover a mineralização do osso ou controlar a taxa de nucleação dos cristais de hidroxiapatita, inibindo sua cristalização quando usadas em concentrações maiores que a razão $\text{Mg}/\text{Ca} = 0,05$ através de reações enzimáticas específicas (Legeros, 1991; Driessens *et al.* 1998). Ele causa redução nos parâmetros de célula dando origem a uma apatita com baixa cristalinidade e maior solubilidade devido à redução do tamanho dos cristalitos e/ou aumento na distorção do cristal aumentando conseqüentemente a taxa de dissolução (Legeros, 1991).

Os fosfatos de cálcio substituídos por magnésio, também conhecido como whitlockita magnésiana, pode ser obtido pelo método de precipitação aquosa através da síntese de uma hidroxiapatita cálcio deficiente, a partir de vários precursores, pH, temperatura e diferentes razões molares Mg/Ca e subsequente sinterização na faixa 700-800°C resultando na whitlockita magnésiana (Landi *et al.*, 2008).

A incorporação do Mg^{2+} nas hidroxiapatitas tem sido associada ao processo de biomineralização e a terapia de osteoporose em seres humanos e em animais (Landi *et al.*, 2008).

Kim *et al.*, (2017) sintetizou pelo método de precipitação úmida em um sistema aquoso nanopartículas de whitlockita magnésiana abreviando-as de (WH). Conforme mostrado na Figura 2.10 os padrões de difração de raios-X mostraram nanopartículas sintetizadas de whitlockita magnésiana e hidroxiapatita (HAP). Seus picos foram comparados com as fichas padrões conhecidos de WH (JCPDS 70-2064) e HAP (JCPDS 84-1998).

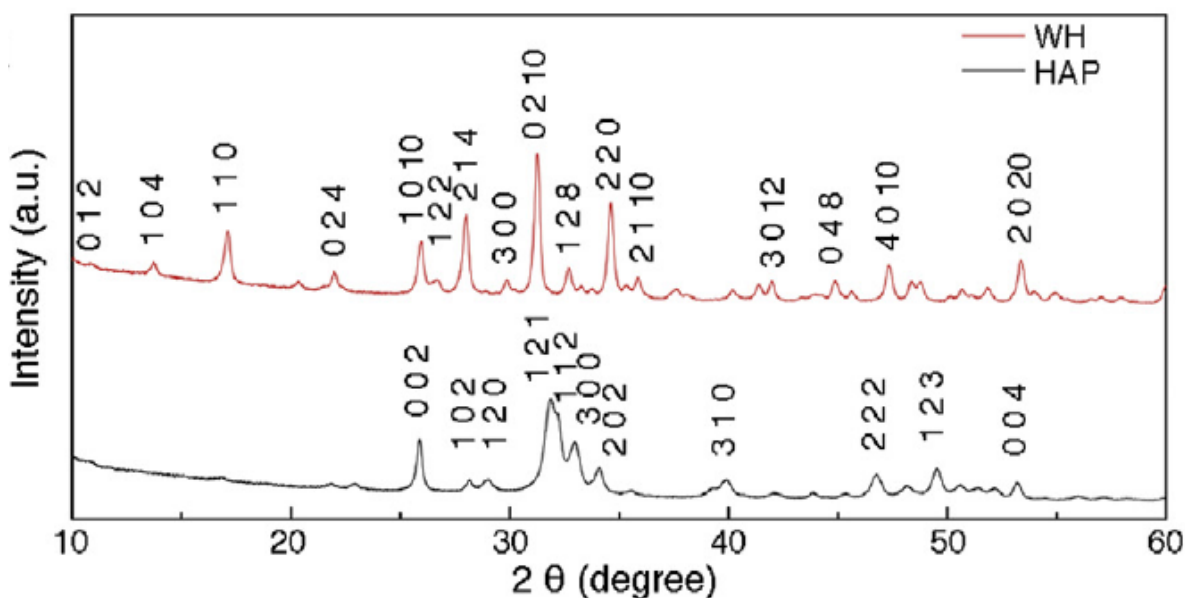


Figura 2.10. Difratograma da whitlockita magnésiana e hidroxiapatita obtida por Kim *et al.*, 2017.

2.3.6. β – Pirofosfato de Cálcio (β -CCP)

Vários materiais à base de fosfato de cálcio estão sendo usados atualmente como materiais de substituição esquelética e dentária, como já foi relatado. Embora o hidroxiapatita tenha se mostrado promissora nas aplicações biomédicas por exibir boa biocompatibilidade óssea ela possui baixa biodegradabilidade e, portanto, pode inibir a reabsorção do osso (Chang *et al.*, 2000). Além da biocompatibilidade, a biodegradabilidade também é uma propriedade importante dos materiais de substituição óssea e, portanto, os fosfatos tricálcico e seus compósitos com a hidroxiapatita, foram relatados como potenciais materiais alternativos. No entanto, há um desafio significativo

associado ao uso do TCP como material de substituição óssea, onde a conexão biológica entre grãos estão apenas na superfície (Kim *et al.*, 2018).

Ao abordar este desafio, o β - pirofosfato de cálcio ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) atraiu atenção considerável como um material alternativo (Safronova *et al.*, 2015).

O β - pirofosfato de cálcio é considerado um fosfato condensado ou polimérico, pode ser obtido por condensação e polimerização dos grupos PO_4^{3-} . Os fosfatos tetraédricos se ligam de três formas: vértice a vértice, face a face e aresta a aresta, devido a sua forma tetraédrica (Yang e Wang, 1998). A Figura 2.11 mostra a estrutura dessas ligações.

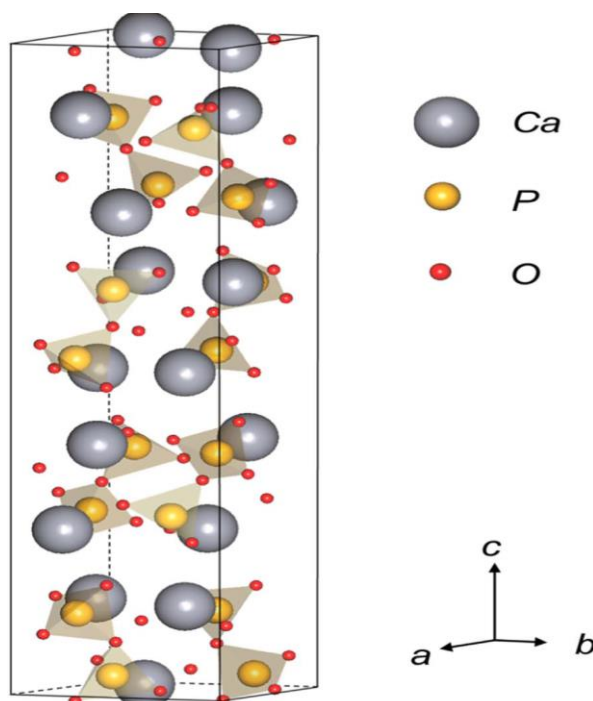


Figura 2.11. Estrutura Cristalina do β -pirofosfato de cálcio (Kim, *et al.*, 2018).

A síntese do β -CPP pode variar, utilizando-se uma relação (Ca/P) entre (1,0~3,0). O β -CPP apresenta um potencial de biodegradabilidade maior que as fases do TCP e sua resposta para o desenvolvimento de novo osso é bastante semelhante ao da hidroxiapatita (Lin *et al.*, 1995).

Além disso, o biocimento composto por β – pirofosfato de cálcio é também um material de substituição óssea biorreabsorvível. Lin *et al.* (1997) relataram que quando aplicado em meio vivo o novo osso cresce nos macroporos do β -CPP. Eles observaram também que o paciente tratado, teve o β -CPP substituído progressivamente pelo osso regenerado.

2.4. Síntese dos cimentos de fosfato de cálcio

Pesquisas bibliográficas mostram um número crescente de pesquisas sobre a síntese e o desenvolvimento de pós e biomateriais de fosfato de cálcio. (De Lima *et al.*, 2008; Santos, 2009; Camargo *et al.*, 2010; Gomes *et al.*, 2012; Correa, 2015).

A síntese dos fosfatos de cálcio envolve vários métodos como precipitações em soluções aquosas (via úmida), reações no estado sólido (via seca), métodos hidrotérmicos e processo sol-gel. Alguns pesquisadores chamam atenção para o processo por via-seca, apontando como grande vantagem à alta reprodutividade e o baixo custo. Outros destacam a via-úmida por precipitação em solução aquosa pela sua relativa simplicidade e defendem que a técnica tem baixo custo e boa reprodutividade, além de permitir a obtenção de um biomaterial homogêneo, reativo e de composição estequiométrica melhor definida e possibilitando controle nas condições de síntese. Os processos por via úmida envolvem a preparação de uma solução homogênea de sais contendo um dos íons de interesse e a sua mistura com um agente precipitante, geralmente uma solução contendo o outro íon de interesse, de modo a exceder o produto de solubilidade de alguma das espécies químicas resultando em um precipitado que é separado da solução por filtração. Comumente utilizam-se cloretos, nitratos ou carbonatos, como sais de cálcio e sais de fosfatos ou ácido fosfórico. Este precipitado pode ser o pó cerâmico desejado ou um intermediário que, após receber tratamento térmico, será convertido ao produto (Kawachi *et al.*, 2000; Karvat *et al.*, 2004; Bellini, 2007; De Lima, 2008; Souza, 2009; Oliveira, 2010; Gomes *et al.*, 2012; Correa, 2015; Kim *et al.*, 2017).

Em resumo, a síntese de pós biocerâmicos a partir de precursores naturais ou sintéticos passa geralmente por três etapas principais:

- a) preparação da matéria prima;
- b) elaboração da razão sólido/líquido;
- c) metodologia utilizada para formação das fases.

A síntese de fosfatos de cálcio pelo método via úmida sólido/líquido, através da dissolução/precipitação em solução aquosa, consiste na preparação de uma solução orgânica ou inorgânica em água livre de CO₂ (água destilada

ou deionizada), geralmente realizada pelo gotejamento de uma solução formada por íons-fosfato dentro da solução coloidal contendo íons-cálcio sob agitação mecânica para formação de fosfato de cálcio, com ou sem controle da temperatura e pressão. (Lin *et al.*, 2001).

Esse método permite a obtenção de pós biocerâmicos de fosfato de cálcio, não gerando durante o processo de síntese, nem um tipo de subproduto nocivo ao meio ambiente. Os biocimentos sintetizados e obtidos, de maneira geral, são formados por finas partículas, que posteriormente são submetidas a tratamento térmico fornecendo de fato os biocimentos. (Raynaud *et al.*, 2002; Souza, 2009; Passoni *et al.*, 2011; Dalmônico *et al.*, 2012;).

A obtenção de biocimentos formados pela composição de Ca/P está representada de forma geral no esquema da Figura 2.12..

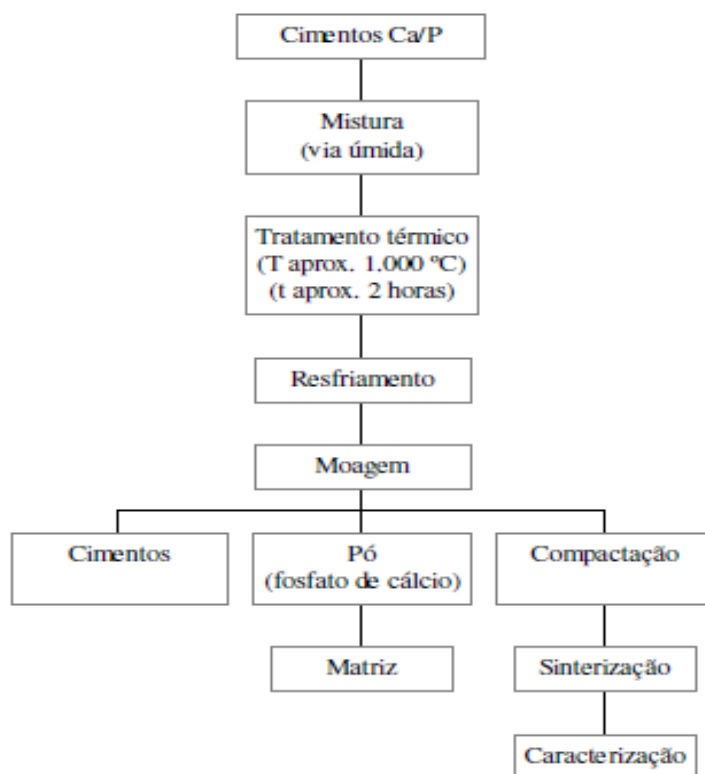


Figura 2.12. Esquema geral de obtenção de biocimentos a partir da composição Ca/P (Yamamoto *et al.*, 1998; Driessens *et al.*, 2002).

Observamos na Figura 2.12 um fluxograma básico para a síntese de um biocimento via úmida. O processo se inicia com a mistura das matérias-primas em meio líquido, após filtragem o pó obtido é levado a tratamento térmico seguindo as especificações das fases que se deseja obter. Após o

resfriamento, quando necessário, é feita a moagem do pó sintetizado para aplicado como biomaterial.

A Tabela 2.4 apresenta diversos autores que sintetizaram biocimentos via úmida e seus respectivos métodos de síntese para obtenção de composições de fosfatos de cálcio.

Tabela 2.4. Métodos de síntese de fosfatos de cálcio com a técnica via-úmida.

Técnica Utilizada	Autores	Materiais e Métodos
Via Úmida	Volkmer, 2006 Silva, 2012	Ácido-Base Reação de H_3PO_4 e $Ca(OH)_2$ – Secagem em estufa
Via Úmida	Kothapalli, 2004 Dorozhkin, 2017	$Ca(NO_3)_2 + (NH_4)_2PO_4$ $Ca(OH)_2 + H_3PO_4$ – Síntese $T > 100^\circ C$
Via Úmida	Camargo, 2000 Soares, 2006 Santos, 2009 Dalmônico, 2012	Síntese dos Pós Nanoestruturados de fosfato de cálcio através da reação dissolução-precipitado de $CaO + H_2O + H_3PO_4$
Via Úmida	Sonn, 2002 Gomes et al., 2012	Solução digestão de HCl, HNO_3 , H_2SO_4 , CH_3COOH , H_3PO_4 + resíduo da casca de ovo + Na_2HPO_4
Via Úmida	Correa, 2015	Solução digestão HNO_3 + resíduo da casca de ovo + Na_2HPO_4

A Figura 2.13 apresenta o diagrama de fase obtido a partir da mistura de concentrações CaO/P_2O_5 , em presença de água (H_2O), por meio das reações de precipitação/dissolução, para formação de fosfatos de cálcio, em função do processo de síntese e da temperatura.

Verifica-se no diagrama, que algumas fases se obtêm com a elevação da temperatura como no caso do fosfato de tricálcio α e β . Observa-se também no digrama uma influência direta que a razão Ca/P molar tem sobre a formação destas fases.

Outra verificação está na temperatura de tratamento dos pós que pode influenciar significativamente a formação das fases de fosfatos de cálcio como observado por outros autores. (Brown, 1999; Raynaud, 2002; Bignon, 2002; Soares, 2007; Gouveia, 2008; Dalmônico, 2011; Correa, 2015; Dorozhkin, 2017; Kim *et al.*, 2018).

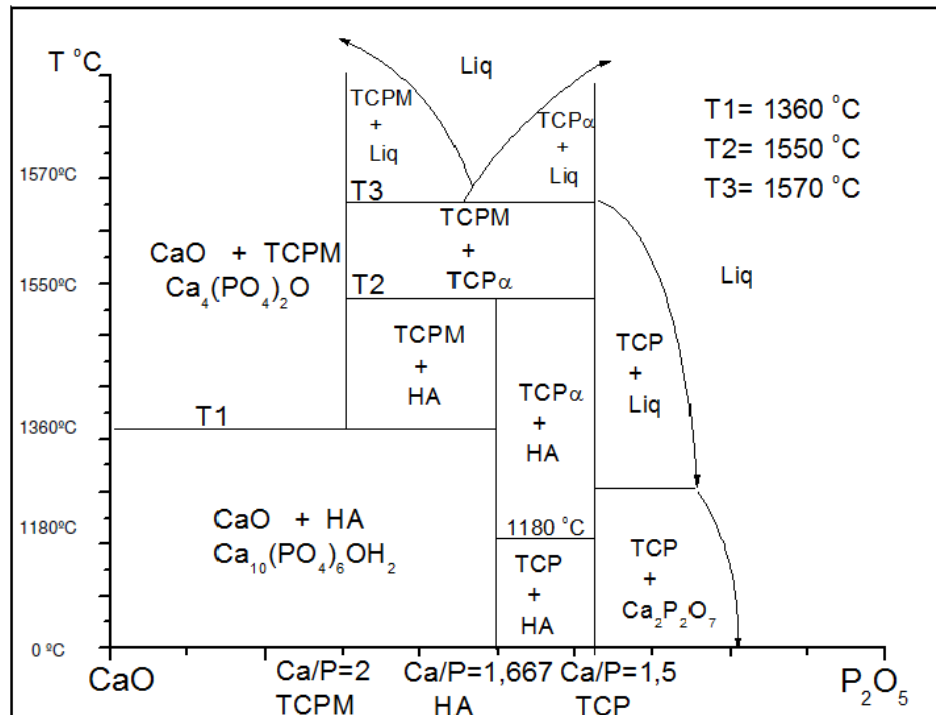


Figura 2.13. Diagrama de fase relacionando a concentração CaO-P₂O₅ para formação de fosfatos de cálcio Ca/P molar (Silva, 2012 caput Bignon, 2002).

Sabe-se, que nem todos os métodos e técnicas de síntese de pós de fosfatos de cálcio, acarretam o mesmo resultado, uma pequena variação no percentual dos reagentes e/ou das matérias primas, podem levar a modificação das fases e da microestrutura dos pós biocerâmicos.

2.4.1. Biocimentos Bifásicos

Os biocimentos bifásicos são geralmente formados pela mistura de duas composições físicas de estruturas cristalinas ou amorfas diferentes, que formam um biomaterial compósito ou híbrido. O interesse na elaboração de composições bifásica se encontra, na obtenção de composições com características diferenciadas dos biomateriais convencionais, assim, procurando melhorar as características de microestrutura, nanoestrutura, da microporosidade aberta, da área superficial de grãos e dos microporos (Soares, 2006; Camargo, 2007; Dorozhkin, 2011; Dorozhkin, 2017; Kim *et al.*, 2018)

Os biocimentos bifásicos mais comuns são formados por hidroxiapatita/fosfato de cálcio-β, hidroxiapatita/Al₂O₃-α e hidroxiapatita/MgO.

Essas composições possuem características peculiares como solubilidade e microestruturas microporosas, promissoras a molhabilidade e capilaridade, o que proporciona melhores condições de solubilidade, hidratação e pega dos biocimentos bifásicos (Soares, 2006; Dalmônico, 2011).

As biocerâmicas bifásicas são desenvolvidas com interesse de melhorar a morfologia de grãos, a microporosidade, a bioatividade e as propriedades mecânicas, o que nem sempre é atingido, isto por se tratar de biocerâmicas, que são materiais que apresentam comportamento frágil (Soares, 2006; Boesel *et al.*, 2007).

Os biocimentos de fosfato de cálcio elaborados com MgO em sua composição se destacam como biocimentos bifásicos de fosfatos de cálcio. Estes apresentam características morfológicas de grãos e de área superficial favorável a molhabilidade e a capilaridade, o que oferece melhores condições de hidratação e pega. Isto leva a melhor qualidade das interfaces dos cristais formados pela hidratação e cura do biocimento através da redução da microporosidade e ligação das interfaces dos cristais. Esta redução da microporosidade promove melhor qualidade das interfaces dos cristais o que proporciona melhor resistência mecânica do biocimento (Soares, 2006; Marchi *et al.*, 2007; Dorozhkin, 2012).

É conhecido da bibliografia que a presença de uma segunda fase do tipo MgO em biocimentos de fosfatos de cálcio modifica a morfologia de grãos e de microporos, o que melhora a bioatividade do biocimento promovendo melhor adesão celular na superfície de grãos e de microporos, caso já observado por diferentes autores (Marchi *et al.*, 2007; Jia *et al.*, 2010; Dorozhkin, 2012; Kim *et al.*, 2018).

A presença da segunda fase do tipo MgO, modifica o arranjo cristalino da fase fosfato de cálcio, como já citado anteriormente, decorrente da substituição parcial do Ca pelo Mg, levando a redução da morfologia dos cristais de fosfato de cálcio. Esta redução do tamanho dos cristais conduz ao aumento da área superficial de grãos e de microporos para o biocimento. Esta modificação da morfologia de grãos aumenta a taxa de solubilidade dos biocimentos bifásicos se comparados com os biocimentos de fosfato de cálcio (Marchi *et al.*, 2007; Jia *et al.*, 2010).

2.4.2. Biocimentos Bifásicos Sintetizados

Silva (2012) sintetizou pós de fosfato de cálcio, a partir do precursor carbonato de cálcio (CaCO_3), proveniente de conchas calcárias fossilizadas e ácido fosfórico (H_3PO_4) utilizando o método de síntese via úmida. Foram elaboradas razões $\text{Ca/P} = 1,4; 1,5; 1,6$ e $1,67$ molar. Os pós recuperados da síntese, foram calcinados a temperatura de $900^\circ\text{C}/2\text{h}$ e $1200^\circ\text{C}/2\text{h}$. A Figura 2.14 apresentam os resultados da difratometria de raios X onde podemos observar a presença de fases como o fosfato tricálcico (TCP) e hidroxiapatita (HA) - figura à esquerda. E fases como fosfato tricálcico β e α (TCP- β e TCP- α) - figura à direita.

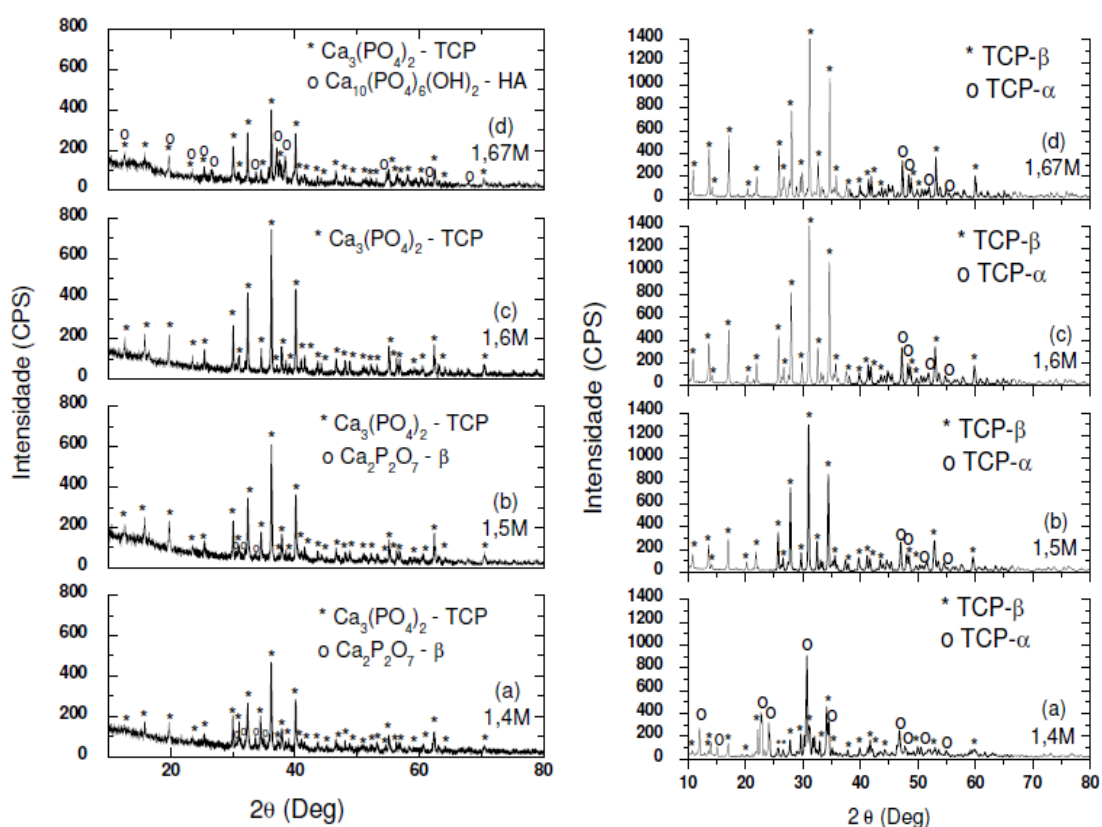


Figura 2.14. DRX de pós de fosfato de cálcio obtidos das conchas calcárias fossilizadas. Figura à esquerda sintetizada a $900^\circ\text{C}/2\text{h}$ e à direita sintetizada à $1200^\circ\text{C}/2\text{h}$ (Silva, 2012).

A Figura 2.15 mostra o resultado do espectrograma de infravermelho obtido por Silva (2012) para a composição de pó de fosfato de cálcio nas razão $\text{Ca/P} = 1,5$ molar. O autor constatou a presença das bandas vibracionais em $3.757,33\text{ cm}^{-1}$ e $3.433,29\text{ cm}^{-1}$ representando o grupamento OH^- . A banda

vibracional em $2.376,30 \text{ cm}^{-1}$ representou o grupamento CO_2 , este grupamento, segundo o próprio, pode ser uma influência do equipamento utilizado para o ensaio. Constataram-se ainda no espectrograma as bandas vibracionais em $1.041,56 \text{ cm}^{-1}$ que estão associadas aos grupamentos PO_4^{3-} e possivelmente o grupamentos Si-O. Constatou-se também em $601,79 \text{ cm}^{-1}$ banda vibracional representativa do grupamento PO_4^{3-} . Ainda as bandas entre $2.916,37 \text{ cm}^{-1}$ e entre $563,21 - 555,50 \text{ cm}^{-1}$ atribuídas à presença do grupo HPO_4^{2-} .

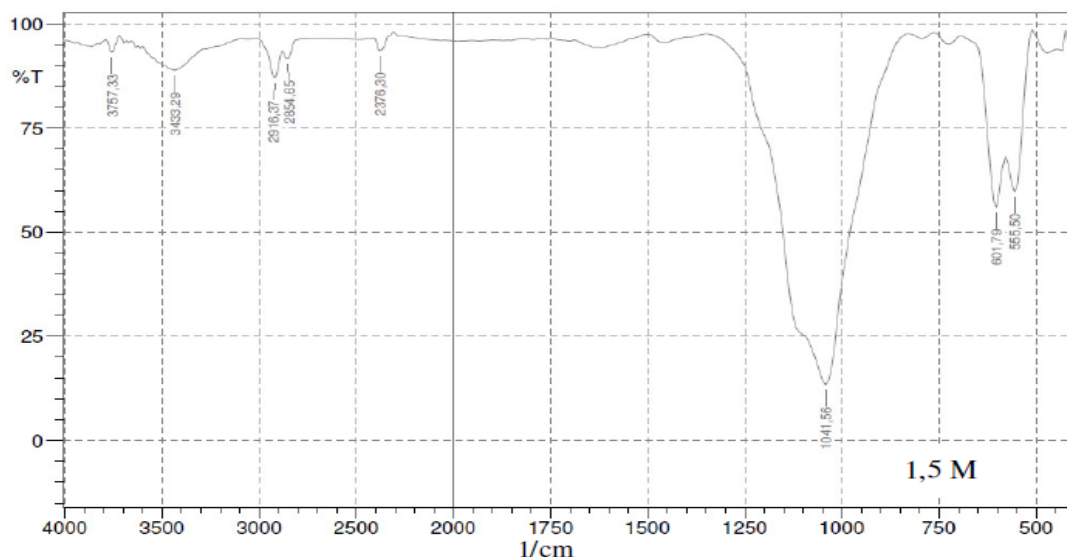


Figura 2.15. Espectrograma de FT-IR obtido sobre o pó de fosfato de cálcio recuperado da calcinação razão 1,5 molar (Silva, 2012).

Os resultados de caracterização morfológica, obtidos sobre os pós de fosfato de cálcio recuperados da calcinação a $900^\circ\text{C}/2\text{h}$ por Silva (2012), são mostrados na Figura 2.16.

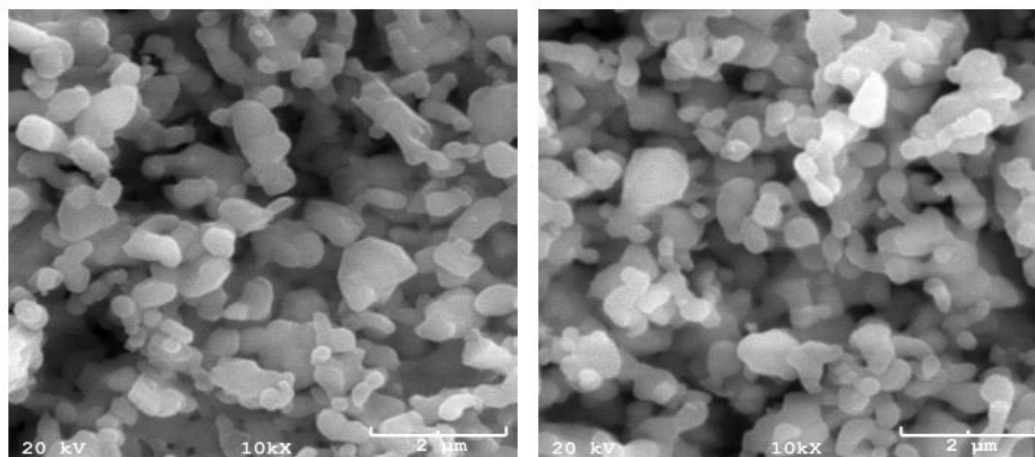


Figura 2.16. Morfologia do fosfato de cálcio calcinado a $900^\circ\text{C}/2\text{h}$. Figura da esquerda: $\text{Ca}/\text{P}=1,4$. Figura da direita: $\text{Ca}/\text{P}=1,5$ (Silva, 2012).

Os resultados da caracterização morfológica, mostram para as composições na razão Ca/P= 1,4 e 1,5 molar, uma morfologia formada por finas partículas aglomeradas, observando algumas finas partículas com tamanho inferiores a 100 nm. Outra observação foi a morfologia microporosa do pó, condição favorável a molhabilidade, capilaridade e adesão celular na superfície das nanopartículas.

Gomes et al. (2012) em sua pesquisa explorou rotas químicas para a conversão de casca de ovo de galinha, fonte rica em CaCO_3 , em fosfatos de cálcio inorgânicos, como o beta tricálcio fosfato ($\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) e hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) para a utilização como substitutos ósseos. Gomes notou que os ácidos HCl , HNO_3 e H_3PO apresentaram viabilidade reacional para o ataque químico à casca do ovo. Utilizando rota por via úmida com a adição de ataque de HNO_3 sobre a casca de ovo. Os sais inorgânicos produzidos, a partir do ataque ácido, utilizando, foram convertidos em derivados de fosfato de cálcio, através de uma segunda etapa reacional com Na_2HPO_4 . Os materiais obtidos foram aquecidos em forno elétrico por 2 h a $900\text{ }^\circ\text{C}$. A Figura 2.17 apresenta a análise por difração de raios X, mostrando a produção de uma única fase de fosfato de cálcio no material obtido ($\beta\text{-TCP}$).

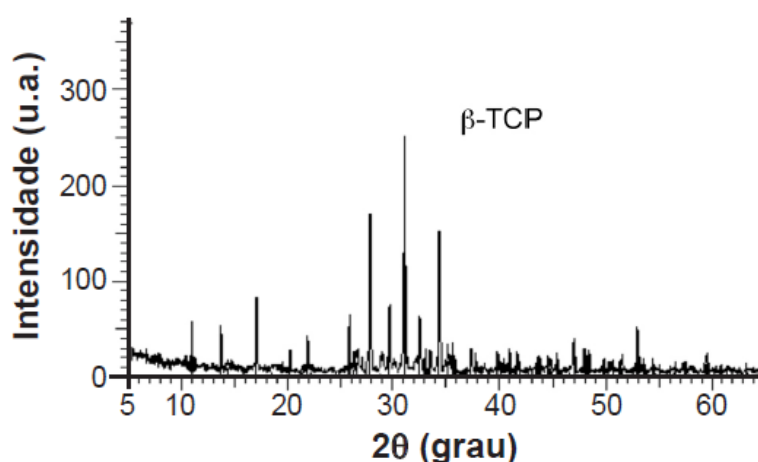


Figura 2.17. DRX do material obtido a partir da rota que HNO_3 e Na_2HPO_4 como reagentes. Todos os picos presentes pertencem a fase $\beta\text{-TCP}$.

Corrêa (2015) em sua pesquisa sintetizou e caracterizou biocimento a base de fosfato de cálcio a partir do CaCO_3 presente no resíduo de casca de ovo galináceo por ataque ácido por via úmida com HNO_3 e Na_2HPO_4 . O material sintetizado foi calcinado em forno elétrico a $900\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h. Foram

obtidos biocimento a base de fosfato de cálcio β – pirofosfato de cálcio (β -CPP) puro (Figura 2.18) e mistura binária de β -CPP e β -TCP (Figura 2.19) nanoestruturado a partir do resíduo de casca de ovo galináceo.

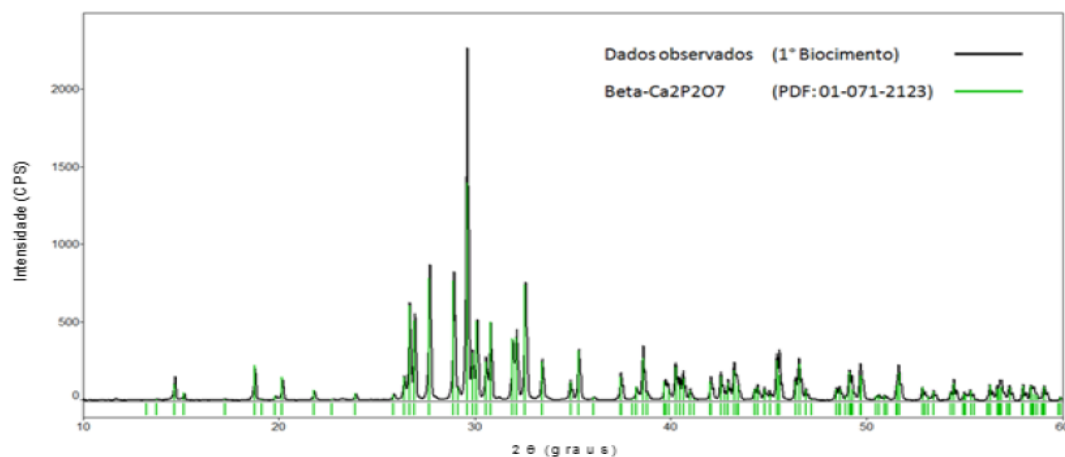


Figura 2.18. Difratoograma de raios x do produto obtido na razão molar de 1M, com relação estequiométrica de Ca/P de 1:1M (Corrêa, 2015).

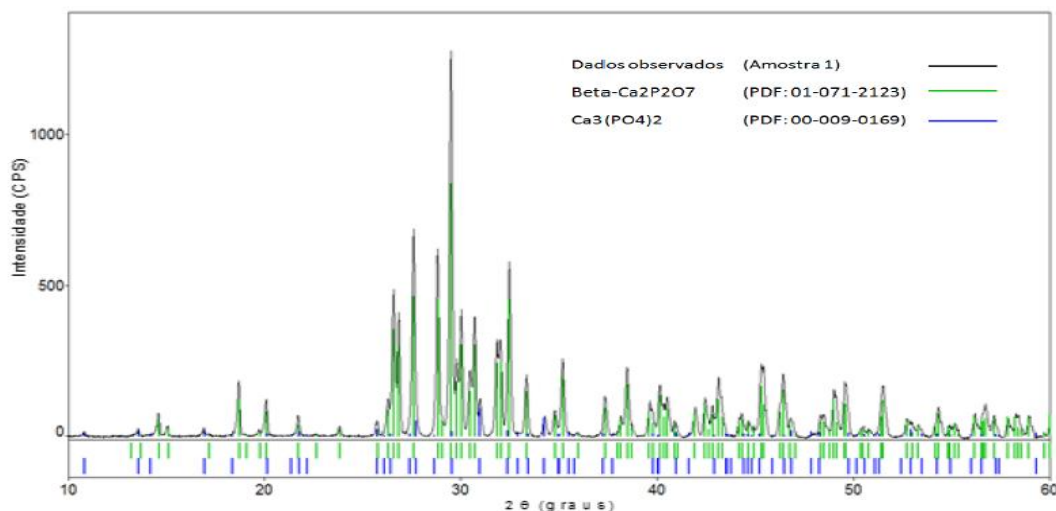


Figura 2.19. Difratoograma de raios x do produto obtido na razão molar de 1M, com relação estequiométrica de Ca/P de 1,5:1M (Corrêa, 2015).

A Figura 2.20 mostra o resultado da análise termogravimétrica (ATG) do biocimento sintetizado por Corrêa (2015). Podemos observar que o biocimento apresentou apenas uma etapa de perda de massa, que teve seu início em torno de 80°C e término em torno de 405°C, representando 0,30% (0,01mg) de perda de massa. Segundo Corrêa (2015) isto indica a perda de água fisicamente adsorvida, ou seja, a quantidade de água que estava presente na superfície da amostra.

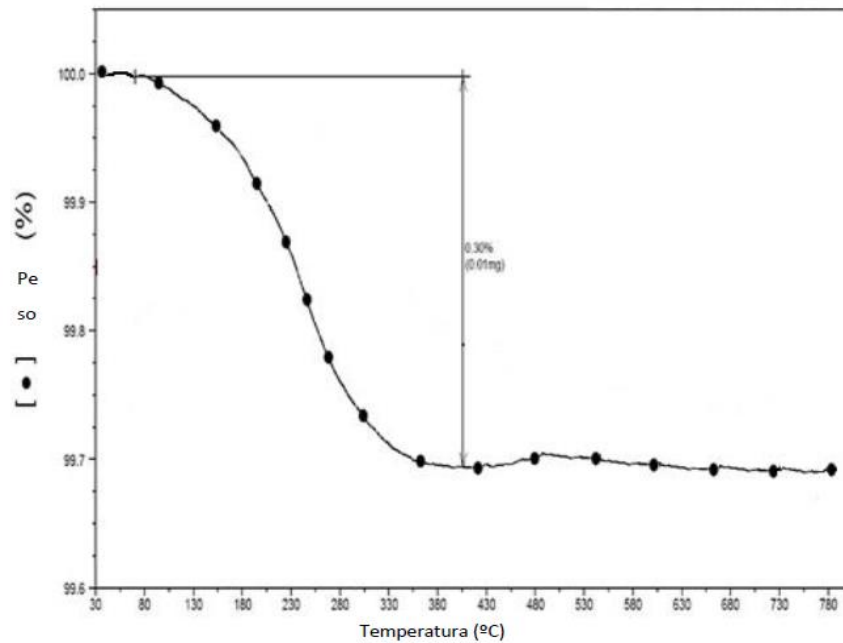


Figura 2.20. Comportamento térmico (ATG) do biomaterial sintetizado por Corrêa (2015).

Com o espectrograma de infravermelho mostrado na Figura 2.21, Corrêa (2015) verificou a eficácia da síntese de obtenção do pó de biocimento sintetizado.

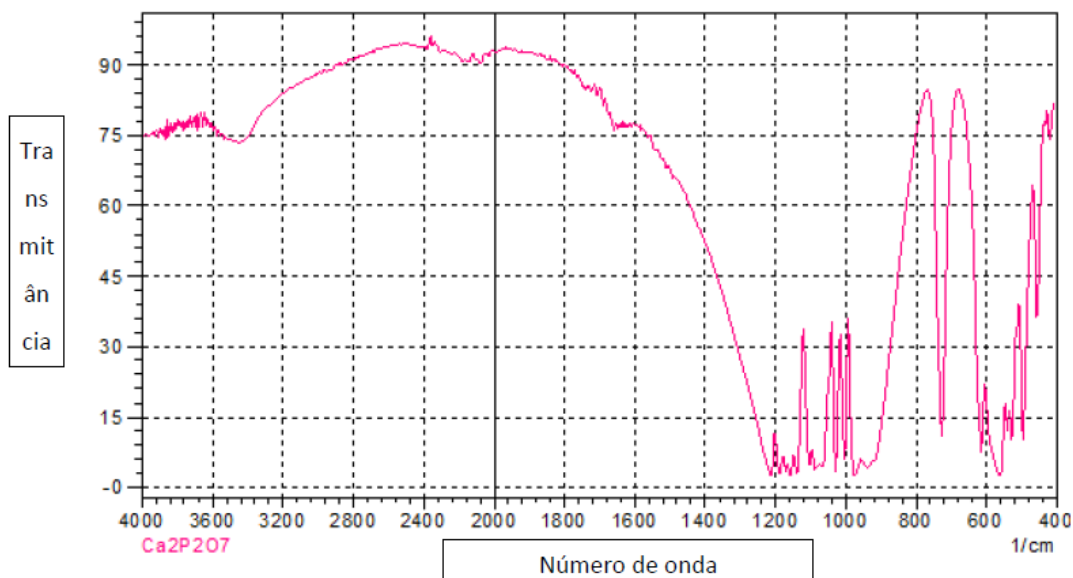


Figura 2.21. Espectroscopia de Infravermelho pela transformada de Fourier obtida por Corrêa (2015).

Corrêa (2015) notou bandas vibracionais presentes em torno de 3.500 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} , que segundo o autor, indicam o estiramento OH- do grupo da

molécula de H₂O, confirmando assim, a presença de água adsorvida na constituição da superfície das partículas do biocimento. Já nas bandas vibracionais em torno de 886 cm⁻¹ e 720 cm⁻¹ indicam o estiramento assimétrico e alargamento equivalente da ligação C-O, dos grupos CO₃²⁻ presentes na rede cristalina do fosfato. A visualização das bandas vibracionais próximos a 960 – 1010 – 1035 – 1080 – 1120 cm⁻¹ correspondem ao estiramento assimétrico do P-O do grupo PO₃⁻². A presença das bandas vibracionais presentes em torno de 620 – 581 – 480 e 450 cm⁻¹ corresponde à deformação assimétrica do O-P-O em PO₄⁻².

Considerando os resultados obtidos por esses autores e a versatilidades de fontes alternativas de carbonato de cálcio utilizadas, esta tese busca comprovar a eficácia de mais um resíduo na produção de biocimentos.

2.5. Resíduos Sólidos

Os resíduos sólidos podem ser definidos como sendo resíduos em estado rígido, gerados em qualquer ambiente; podendo ser sobras de um processo qualquer e que ocupam um determinado espaço (Ferreira, 2000).

Flohr et al. (2005) definem que os resíduos sólidos são aqueles que resultam das diversas atividades humanas; dentre elas, a atividade industrial que gera resíduos em grandes quantidades e com características tais que necessitam de disposição final adequada, obedecendo à classificação dos mesmos segundo as normas técnicas vigentes no país. Neste contexto, a norma NBR 10004 (ABNT, 2004) define resíduos nos estados sólido e semi-sólido como sendo o resultado de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola e outras e acrescentam também nessa denominação alguns líquidos específicos que não devem ser lançados em esgotos ou corpos de água.

2.5.1. Classificação dos Resíduos Sólidos

Os resíduos sólidos são classificados em:

Resíduos classe I – Perigosos: são aqueles que podem apresentar risco à saúde pública e ao meio ambiente, exigindo tratamentos e disposição especiais

em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade.

Resíduos classe II – Não-perigosos. Podem ser classificados em:

Resíduo classe II A – Não-inertes

Resíduo classe II B – Inertes.

Os resíduos não-inertes não apresentam periculosidade, porém não são inertes, podem ter propriedades tais como: combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água. São basicamente os resíduos com as características do lixo doméstico.

Os resíduos inertes são aqueles que a serem submetidos aos testes de solubilização, de acordo com a norma NBR 10007 (2004), não têm nenhum de seus constituintes solubilizados em concentrações superiores da água, fazendo com que a água permaneça potável quando em contato com o resíduo.

2.6. Mármore

O termo mármore engloba as rochas de composição carbonática, incluindo-se o mármore propriamente dito, ou seja, calcário metamorfizado e recristalizado, calcários, dolomitos, travertinos, brechas calcárias, etc. (Giaconi, 1998).

Comercialmente, são classificadas como mármore todas as rochas carbonáticas capazes de receber polimento (Dana, 1970)

O mármore é uma rocha metamórfica cuja mineralogia principal é a calcita, aragonita e dolomita e em menor quantidades, encontram-se quartzo, pirita, anfibólios, diopsídio, entre outros. Sua composição química é carbonática (calcítica à magnesiana) e tem textura granoblástica. O metamorfismo que origina essa rocha é o regional e o de contato a partir de calcários e dolomitos. Ambas são rochas sedimentares, sendo a primeira composta essencialmente por calcita, enquanto a outra, sobretudo, por dolomita (Dana, 1970).

O mármore aflora como resultado de processos erosivos na crosta terrestre. São caracterizados pela presença de minerais carbonáticos com graus variados de recristalização metamórfica (Giaconi, 1998)

A Tabela 2.5 apresenta a composição química em porcentagem de massa do Mármore obtida por alguns pesquisadores, comprovando sua composição carbonática.

Tabela 2.5. Composição química do Mármore apresentada por Almeida (2014), Ribeiro (2015), Felipe-Sesé *et al.*, (2011) e Arrivabene (2008).

Composição	Almeida (2014)	Ribeiro (2015)	Felipe-Sesé et al. (2011)	Arrivabene (2008)
CaO	69,26	54,22	55.3±0,010,20	38,00 a 49,80
MgO	16,41	2,33	1,25±0,01	3,60 a 13.60
SiO ₂	1,02	2,48	0,93±0,01	0,20
Al ₂ O ₃	—	0,13	0,36±0,01	0,06
Outros	0,81	0,20	0,16	1,54
P.F.	12,50	40,64	42,0±0,01	44,60

P.F. = Perda ao Fogo.

A Figura 2.22 mostra o difratograma de raios-X do mármore estudado por Ribeiro (2015), comprovando a predominância da calcita e dolomita como minerais constituintes do mármore.

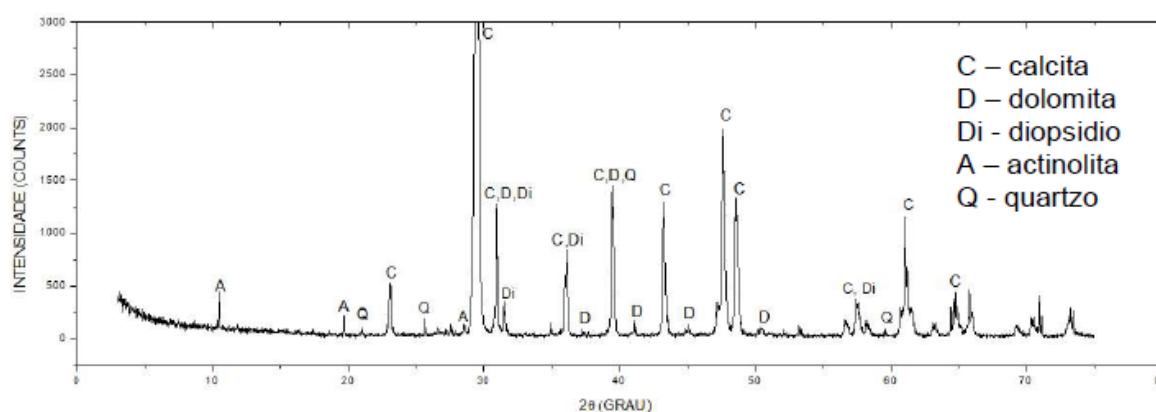


Figura 2.22. Difratograma de raios X do mármore (Ribeiro, 2015).

O padrão cromático dos mármore depende das impurezas dos seus carbonatos constituintes. Óxidos de ferro e manganês, por exemplo, podem misturar-se aos carbonatos nos mármore e outras rochas carbonáticas. Pode-se estabelecer um padrão de cores aos mármore, indo do clássico, com cores

róseas e brancas, aos mais comuns, de cores bege e marrom. Matéria orgânica pode estar também finamente disseminada, conferindo cores marrons escuras e negras às rochas portadoras (Frasca, 2004).

2.6.1. Produção e extração

Segundo Montani (2013) o Brasil está entre os quatro maiores produtores de rochas ornamentais do mundo, juntamente com China, Índia, e Turquia. Juntos respondem por dois terços da produção mundial de rochas.

O Brasil produziu 10 milhões de toneladas de rochas ornamentais segundo uma estimativa em 2016, tendo sido a região Sudeste responsável por cerca de 64% deste volume. Os mármore, travertinos e calcários representaram cerca de 20% da produção total no ano, ou seja, cerca de 2 milhões de toneladas (Abirochas, 2017).

O processo de extração e beneficiamento das rochas ornamentais é dividido em várias etapas. A Figura 2.23 mostra em detalhes cada etapa envolvida.

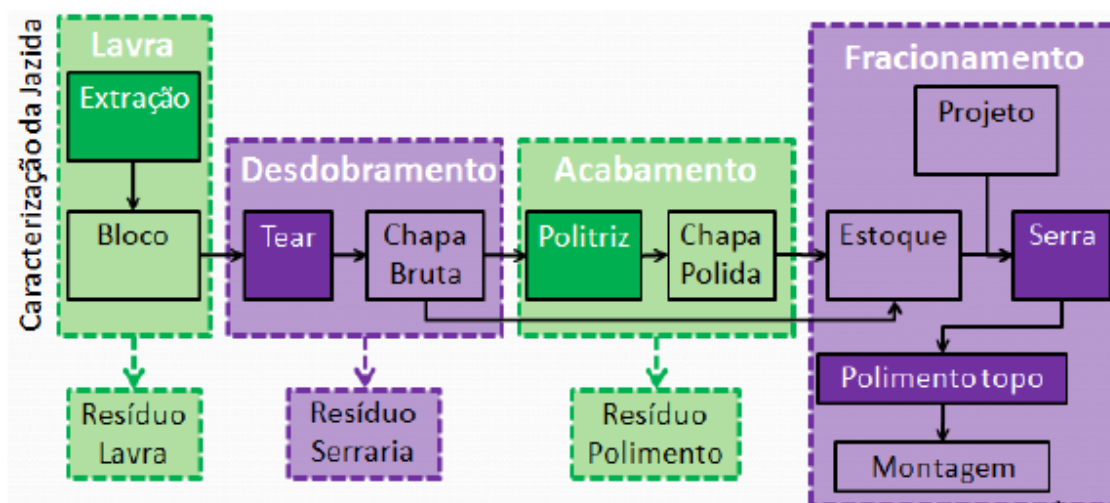


Figura 2.23. Etapas do beneficiamento do Mármore (Gomes *et al.*, 2004)

A primeira etapa consiste na caracterização da jazida, onde são definidas as condições da rocha a ser explorada, tais como: impurezas, trincas, alterações etc.

Na etapa de lavra ocorre a extração dos blocos a céu aberto nas grandes jazidas. Os blocos extraídos têm volume variável entre 5 m³ e 8 m³,

podendo atingir, excepcionalmente, 12 m³. Materiais especiais, com alto valor comercial, permitem, no entanto, o aproveitamento de blocos a partir de 1 m³ (Maia e Lacerda, 2000). As dimensões-padrão especificadas variam de 2,4 x 1,2 x 0,6 m (1,73 m³) a 3,3 x 1,8 x 1,5m (8,91 m³) (SETEC, 2007). Nessa etapa, é gerado, principalmente o resíduo de lavra. Este resíduo é composto por pó de pedra e pedaços de rochas não aproveitados, seja por não atenderem às dimensões padronizadas ou por apresentarem trincas.

Posteriormente, os blocos são transportados às serrarias, onde acontece o desdobramento, também chamado beneficiamento primário. Primeiramente é realizada a padronização dimensional dos blocos. Essa etapa gera um subproduto chamado costaneira. O sistema de desdobramento de blocos de mármore para a produção de chapas é feito por máquinas denominadas teares, sendo de dois tipos: de fios diamantados e de lâminas metálicas, sendo este último denominado de tear convencional. No corte do bloco, usa-se uma lama (polpa abrasiva) constituída de rocha moída e água para o tear de fios diamantados. Já no caso do tear convencional, esta lama é acrescida de cal e granalha de aço, que tem como principais finalidades: lubrificar e esfriar as lâminas de serragem; evitar a oxidação das mesmas; limpar os canais entre as chapas e servir como abrasivo para facilitar o processo de corte. É este o momento onde é gerado o maior volume de resíduo, sob a forma de lama (Nunes, 2002).

Segundo Calmon *et al.*, (1997) as próximas etapas, consistem no acabamento das placas nas marmorarias, através de polimento das chapas, corte e polimento de topo, através do uso de equipamentos chamados politrizes.. Para Pontes e Stellin Jr. (2005), o processo de acabamento das chapas inicia-se na maioria das vezes com o polimento das peças que saem dos teares. Esta etapa tem por finalidade conferir à superfície da peça brilho e lustre de tal forma que realcem a coloração dos diferentes minerais constituintes da rocha. Isto é conseguido através da eliminação da rugosidade da superfície da peça e pelo fechamento dos poros dos diferentes minerais ou cristais que constituem o material. Nesta etapa são utilizados elementos abrasivos de granulometria decrescente que, através de movimentos de fricção sobre a chapa, vão desbastando-o até alcançar o grau de polimento almejado.

Ainda segundo Pontes e Stellin Jr. (2005), o abrasivo comumente utilizado é o carbetto de silício, em diferentes granulometrias e formas, formando rebolos de formas distintas, conforme sua aplicação. Os rebolos que utilizam grãos de diamante como elemento abrasivo apresentam, em relação ao primeiro, maior velocidade de polimento e seu uso está consagrado na Europa.

O resíduo gerado nesta fase é denominado resíduo de polimento e é constituído por uma grande quantidade de água, pó de rocha e restos dos abrasivos utilizados.

Finalmente as placas polidas são então cortadas e transformadas em produtos acabados como pisos, soleiras, pias, bancadas, etc. fase que gera menor quantidade de resíduo.

2.6.2. Geração de resíduo durante o beneficiamento

As atividades de extração de blocos, mesmo quando a recuperação é relativamente elevada, geram grande quantidade de resíduos. O volume de resíduo gerado na etapa de extração corresponde de 40 a 60% do volume de produção global (Çelik e Sabah, 2008).

No desdobramento do bloco em chapas, estima-se que cerca de 20 a 25% do bloco é transformado em pó através dos teares (Reis e Tristão, 2007).

A Tabela 2.6, explicita dados comprovando que no processo de extração e beneficiamento de rochas geram enormes quantidades de resíduos, que são muitas vezes abandonados em aterros ou lagoas de decantação (Filho *et al.*, 2005).

Tabela 2.6. Resíduos Gerados no beneficiamento de Rochas Ornamentais

Referências	Estimativa de Resíduos gerados (% em volume em relação ao bloco)
(Golçalves,2000) e (Cavalcanti, 2006)	25% a 30%
(Gobbo <i>et al</i> , 2004) e (Mello <i>et al</i> , 2006)	30% a 40%
(Almeida e Pontes, 2001)	40% a 50%
(Villaschi e Sabadini, 2000)	25% a 30%

Um estudo de caracterização ambiental de resíduos de rochas foi publicado por Braga et. al. (2010). Os autores avaliaram resíduos provenientes de casqueiros moídos, lamas de desdobramento de blocos, e lamas de polimento.

Foram observados pelos autores que todos os resíduos analisados se enquadravam na Classe II da ABNT NBR 10004 (2004), ou seja, os resíduos foram enquadrados como não perigosos. Dentro da Classe II, os casqueiros de mármore e o de granito cinza foram classificados como inertes (Classe II – B), enquanto que os granitos amarelo, preto, e verde analisados apresentaram teores de alumínio ou ferro acima dos permitidos pela norma brasileira, sendo então classificados como não inertes (Classe II – A). Para as lamas de serragem e polimento, todas foram classificadas como não inertes, ou seja, enquadradas na Classe II - A.

2.6.3. Reutilização do resíduo de mármore

Com a rigidez das leis governamentais que protegem o meio ambiente, as empresas produtoras de rochas ornamentais foram obrigadas a dar um destino mais apropriado para os resíduos formados durante o processo de beneficiamento das rochas. Muitos pesquisadores se empenharam em desenvolver novas metodologias para a reutilização dos resíduos na produção de produtos, sempre com a preocupação de que os mesmos não perdessem suas características e também que durante a fabricação não produzam maiores gastos energéticos. Outros se empenharam em diminuir parte do consumo de matéria-prima natural e não renovável, incorporando resíduos de rocha em sua composição. Em relação à reciclagem de resíduos industriais, a indústria cerâmica tem grande destaque por possuir um alto volume de produção, beneficiando o grande consumo de resíduos (Collatto e Bergmann, 2009).

Esses resíduos são incorporados especialmente em produtos cerâmicos como tijolos, blocos e pisos, substituindo parte da matéria prima tirada diretamente da natureza e utilizada no processo de confecção desses materiais, por resíduos que contém propriedades químicas e mineralógicas, que, adicionados em quantidades apropriadas, beneficiam a produção desses produtos cerâmicos (Manhães e Holanda, 2008). Como mostram os trabalhos:

Baken *et al.*, (2000) e Van Straaten (2007) comprovaram haver também a possibilidade de aplicação de resíduos oriundos do corte de mármore no setor agrícola para correção do pH do solo, podendo também utilizar resíduos de granitos na fertilização de solos graças à liberação de potássio.

Saboya *et al.*, (2007) mostraram que a inclusão de 15-20% de pó de mármore no material cerâmico vermelho, em bruto, pode ser considerada a melhor proporção para alcançar as melhores características do tijolo cerâmico.

Souza *et al.*, (2009) demonstraram que a aplicação de resíduos oriundos do corte do mármore no setor de polímeros gerou resultados que indicam a possibilidade da utilização destes como carga no processamento de compósitos à base de polipropileno.

Almeida (2014) estudou a possibilidade de reutilização de resíduo de Mármore, rico em cálcio (CaO) e chamote, rico em sílica (SiO₂), na produção de material cerâmico para isolamento térmico, verificando que é possível obter silicato de cálcio (wollastonita) com os resíduos utilizados.

De acordo com o exposto anteriormente, o resíduo de mármore ainda não foi testado na obtenção de biocimento à base de fosfato de cálcio. O presente trabalho pretende preencher esta lacuna na literatura com o estudo da possibilidade do reuso de resíduo de mármore na obtenção de biocimento a base de fosfato de cálcio.

Capítulo 3 - Materiais e Métodos

O fluxograma experimental mostrado na Figura 3.1 apresenta os materiais e métodos empregados nessa tese de doutorado. Nele estão envolvidas as diversas etapas relacionadas tanto com a caracterização da matéria-prima, quanto a síntese e caracterização do biocimento.

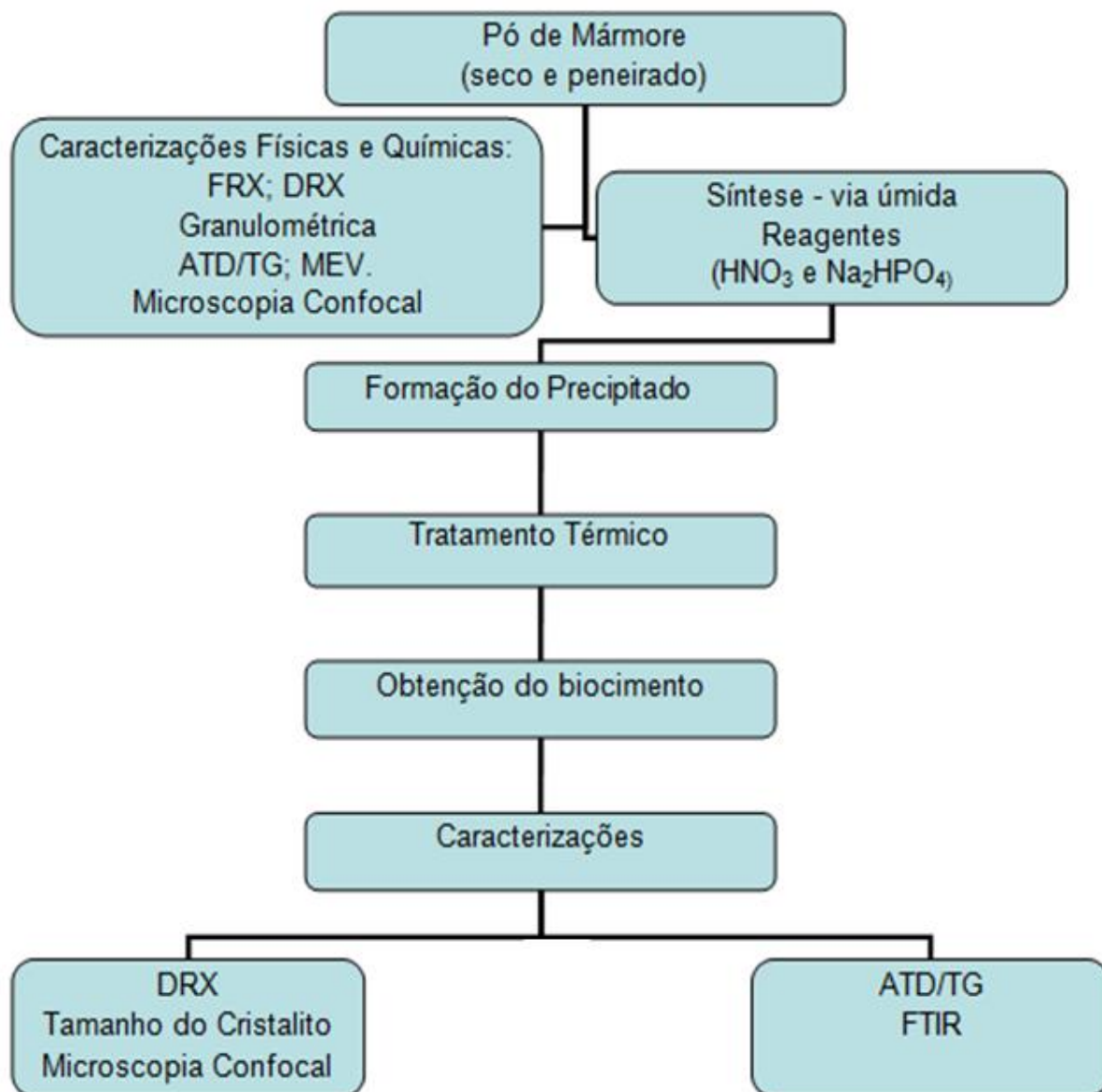


Figura 3.1. Fluxograma das etapas envolvidas no procedimento experimental.

3.1. Matérias-Primas.

As matérias-primas que foram utilizadas estão representadas na Figura 3.2 e correspondem respectivamente: (A) resíduo pó de mármore cedido pela empresa MOCAL – Moagem de Minérios Cachoeiro Ltda localizada no distrito de Vargem Grande de Soturno município de Cachoeiro de Itapemirim – ES, (B) Ácido Nítrico (HNO_3) 65% PA da marca VETEC e (C) Fosfato Dissódico (Na_2HPO_4) 99% da marca Sigma-Aldrich, ambos adquiridos pelo LAMAV/UENF.



Figura 3.2. Matérias-primas utilizadas na preparação dos biocimentos. (A) resíduo pó de mármore, (B) Ácido Nítrico (HNO_3) e (C) Fosfato Dissódico (Na_2HPO_4).

3.2. Beneficiamento da Matéria-prima.

O pó de mármore fornecido pela empresa Mocal – Moagem de Minérios Cachoeiro Ltda localizada no distrito de Vargem Grande de Soturno município de Cachoeiro de Itapemirim – ES, foi adquirido em forma de pó fino como mostrou a Figura 3.2a. Após a aquisição o resíduo foi submetido ao processo de secagem em estufa por 24h a $110\text{ }^\circ\text{C}$ para total eliminação de umidade e pelo processo de peneirado para a fração de < 200 mesh ($75\mu\text{m}$ ASTM). O peneiramento se fez necessário para tornar o processo de digestão do resíduo mais rápido e eficiente.

3.3. Caracterizações da Matéria-prima

O resíduo de mármore foi submetido à caracterização física, química e mineralógica, utilizando uma série de técnicas de caracterização como: difração de raios X, fluorescência de raios X, análise térmica diferencial e térmica gravimétrica, análise granulométrica, análise morfológica por meio de microscopia eletrônica de varredura e microscopia confocal.

3.3.1. Difratometria de Raios X (DRX).

A análise de difração de raios X (DRX) foi realizada em um difratômetro Shimadzu, XRD-7000, disponível no LAMAV/UENF. Com essa análise foi possível identificar as fases cristalinas dos minerais presentes na amostra do resíduo e dos pós de biocimento sintetizados após o tratamento térmico.

Para as análises de DRX foi utilizada radiação $K\alpha$ de um anodo de cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Foi utilizado um monocromador de grafite e o equipamento foi operado a 40 kV e 30 mA. A varredura (2θ de 10 a 90°) foi feita na forma de passo de $0,05^\circ/\text{s}$. As fases cristalinas foram identificadas por comparação entre as intensidades e as posições dos picos de Bragg com os valores tabelados pelo *Joint Comitee of Powder Diffraction Standards* (JCPDS).

As fichas usadas na identificação das fases minerais foram: Calcita - cartão JCPDS-ICDD: 29-0306, Figura 3.3 e Dolomita – cartão JCPDS-ICDD: 31-0783, Figura 3.4.

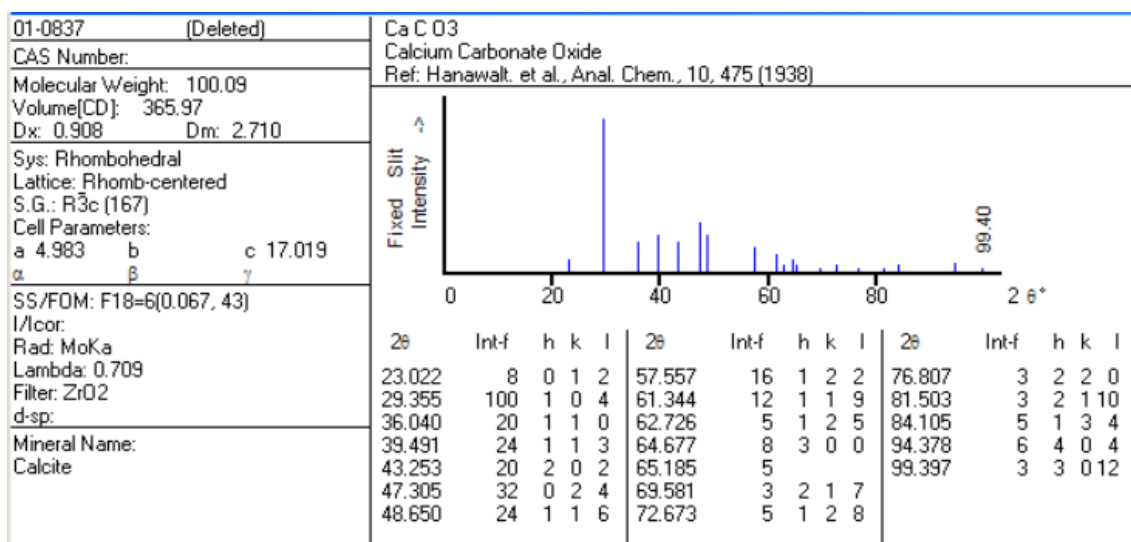


Figura 3.3. Ficha JCPDS da Calcita nº 01 – 0837.

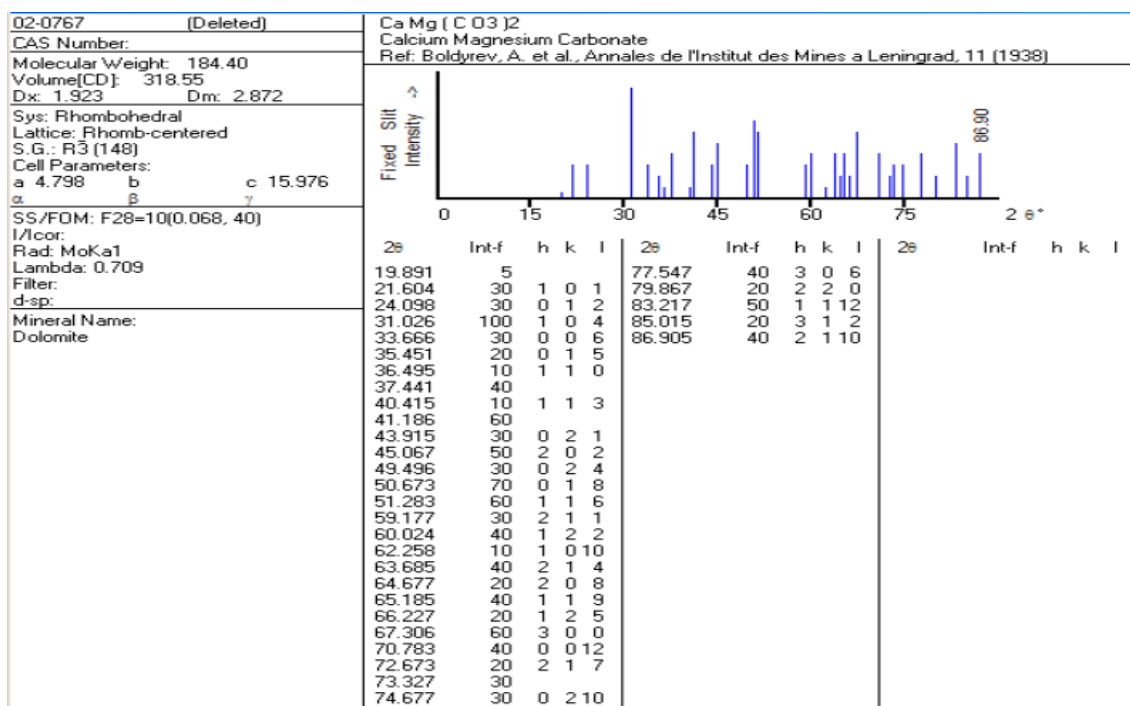


Figura 3.4. Ficha JCPDS da Calcita nº 02 – 0767.

3.3.2. Fluorescência de Raios X (FRX)

A análise de composição química do resíduo de mármore foi realizada por fluorescência de raios X em um equipamento Shimadzu, modelo EDX 700, acoplado a um computador para o processamento de dados disponíveis no LECIV/UENF. Através desta técnica, foi realizada a análise química semi-quantitativa do resíduo, sendo possível determinar quais óxidos estão presentes no resíduo e suas respectivas porcentagens.

A perda ao fogo (PF) foi determinada através da obtenção do peso das massas antes e depois da calcinação. Com essa análise foi possível determinar a quantidade de carbonatos presente na amostra de resíduo. A PF foi calculada de acordo com a equação 3.1:

$$PF(\%) = \frac{(M_s - M_c)}{M_s} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Onde:

PF – perda ao fogo;

M_s – massa da amostra seca a 110^o C em estufa;

Mc – massa da amostra calcinada a 1000° C por 2 h com uma taxa de aquecimento de 10° C/min em forno mufla, marca Maitec, modelo FL 1300 disponível no LAMAV/UENF.

3.3.3. Análises Térmicas (ATD/ATG)

O estudo do comportamento térmico teve como objetivo observar as curvas de perdas de massa, a termogravimetria (TG) e transformações de fase através da análise térmica diferencial (ATD) em função da temperatura que ocorrem no resíduo.

A caracterização foi realizada em um equipamento da marca NETZSCH, Júpiter STA 449C, com sensibilidade de 1,00000µV/mW. Para cada ensaio, utilizou-se > 25 mg de pó. A taxa de aquecimento da amostra foi de 10°C/min, até a temperatura de 1000 °C sob atmosfera inerte de gás nitrogênio com fluxo de 70mL/min.

3.3.4. Análise Granulométrica.

Análise granulométrica do resíduo de mármore foi determinada através de procedimentos de acordo com a NBR 7181 (ABNT, 1984), pelo processo combinado de sedimentação e peneiramento. Essa análise possibilitou o conhecimento das frações granulométricas presentes e suas respectivas quantidades.

3.3.5. Análise Morfológica

A caracterização morfológica foi realizada sobre o resíduo com a ajuda de um Microscópio Eletrônico de Varredura, marca Shimadzu, modelo SSX-550 JEOL, disponível no LAMAV/UENF.

As amostras foram preparadas, utilizando um porta amostra na forma de disco, uma fita de carbono dupla face foi fixada na superfície do disco, onde foi realizada a deposição do pó resíduo sobre a outra superfície da fita de carbono, sendo a quantidade de pó depositada sobre a superfície do porta

amostra muito pequena, procurando assim, observar melhor o perfil dos grãos que compõem o resíduo.

Com a finalidade de evitar os efeitos de carga no interior da câmara do microscópio durante as observações, os pós foram submetidos ao processo de metalização por pulverização catódica, com a deposição de uma película de platina. Esta deposição foi realizada através de um equipamento Bal-Tec SCD 050 modelo Sputter Coater disponível no CBB/UENF.

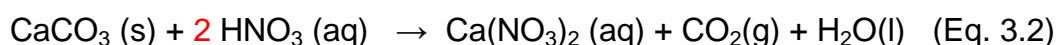
3.3.6. Microscopia Confocal

A microscopia ótica foi empregada para caracterizar o perfil das partículas do resíduo e do biocimento sintetizado. O ensaio foi realizado através do microscópio confocal a laser (3D Measuring Laser Microscope, LEXT OLS4000) disponível no LAMAV/CCT/UENF. Foram utilizados diferentes aumentos e métodos para observação, tais como: campo claro e luz polarizada facilitando a análise das partículas.

3.4. Síntese do Biocimento

Para a síntese do biocimento de fosfato de cálcio, o método escolhido foi o via úmida descrito por Gomes *et al.*, (2012), através da dissolução/precipitação envolvendo fase sólido/líquido de carbonato de cálcio (CaCO_3) presente no resíduo, ácido nítrico (HNO_3) e fosfato dissódico (Na_2HPO_4). O baixo custo de produção e a baixa complexidade de síntese foram fatores determinantes para a escolha desta rota.

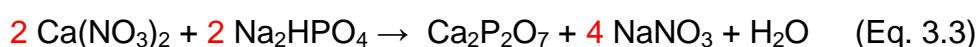
Cálculos estequiométricos foram realizados para determinar a quantidade de resíduo e a quantidade de reagentes a serem utilizados, a partir do balanceamento da reação do CaCO_3 com o HNO_3 1M como é mostrado na equação 3.2 abaixo:



Com os resultados dos cálculos, foi preparada em um Becker de 500 mL uma solução digestão composta de 35,16 mL de ácido nítrico (HNO_3) diluído

em 464,84 mL de água destilada colocada em um agitador magnético. Após o início da agitação, foram acrescentados 25,79 g de resíduo de mármore. Essas quantidades referem-se à razão molar 1:2 de carbonato e ácido. Esta solução ficou sob agitação durante 2 horas para total quebra das ligações dos carbonatos presentes no resíduo de mármore. Segundo Gomes *et al.*, (2012) esse tempo é suficiente para que essa solução dissolva totalmente o resíduo.

A digestão do resíduo transformou a solução digestão em uma solução coloidal de Nitrato de Cálcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) aquoso como demonstrado no equação 3.1. Novos cálculos estequiométricos foram realizados agora para a reação entre o nitrato de cálcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) e o fosfato dissódico (Na_2HPO_4) com a finalidade de obter uma reação com razão molar 1:1 entre Cálcio e Fósforo (1:1 Ca/P), como mostra a reação balanceada da equação 3.3:



268,17 mL da solução de nitrato de cálcio obtida através da digestão do resíduo foi aquecida até 50 °C quando então foram adicionados lentamente por titulação 19,04 g de fosfato dissódico dissolvido em 134 mL de água destilada. A reação foi processada durante 1 hora com temperatura controlada. Segundo Gomes (2012) esse tempo é suficiente para que ocorra a formação e precipitação do biomaterial.

Com a adição do fosfato dissódico observou-se a formação de um precipitado branco. Ao final de 1 h a solução contendo o precipitado foi filtrada a vácuo o pó branco retido no filtro foi lavado com água deionizada e levado à estufa a 110 °C para secagem durante 24 h.

Depois de seco este material foi levado a tratamento térmico em forno Mufla marca Maitec, modelo FL 1300 disponível no LAMAV/UENF, a 900 °C durante 2 h. Ao final desse processo obteve-se um pó branco com partículas finas. Esse processo de síntese foi repetido para diferentes concentrações molares e os cálculos estequiométricos foram refeitos para que a razão cálcio fósforo (Ca/P) variasse de 0,5:1; 1,5:1; 2:1; 2,5:1 e 3:1, além da razão 1:1 obtida. A Figura 3.5 mostra os pós sintetizados em cada processo.

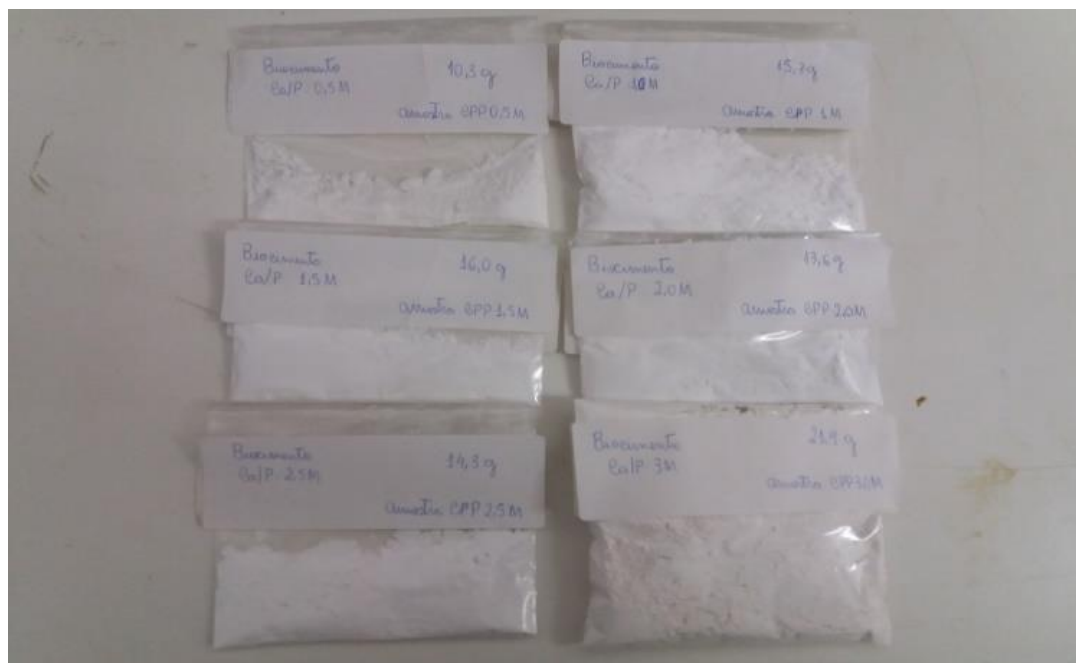


Figura 3.5. Pós sintetizados após o processo de tratamento térmico de 900 °C durante 2 h.

3.5. Caracterização dos Biocimentos Sintetizados

Os biocimentos sintetizados foram caracterizado por uma série de técnicas, como: difração de raios X, análise térmica diferencial e térmica gravimétrica, espectroscopia de infravermelho pela transformada de Fourier, análise do tamanho do cristalito e análise morfológica por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3.5.1. Difractometria de Raios X (DRX)

A análise de difração de raios X (DRX) foi realizada em um difratômetro Shimadzu, XRD-7000, disponível no LAMAV/UENF. Com essa análise foi possível identificar as fases cristalinas obtidas com após o processo de síntese dos biocimentos.

Para as análises de DRX foi utilizada radiação $K\alpha$ de um anodo de cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Foi utilizado um monocromador de grafite e o equipamento foi operado a 40 kV e 30 mA. A varredura (2θ de 10 a 90°) foi feita na forma de passo de 0,05°/s. As fases cristalinas foram identificadas por comparação entre

as intensidades e as posições dos picos de Bragg com os valores tabelados pelo *Joint Comitee of Powder Diffraction Standards* (JCPDS).

As fichas usadas na identificação para identificação das fases presentes no biomaterial foram: JCPDS-ICDD: 09-0346 referente ao β -pirofosfato de cálcio, apresentada na Figura 3.6 e JCPDS-ICDD: 13-0404 referente a Whitlockita Magnesian, apresentada na Figura 3.7.

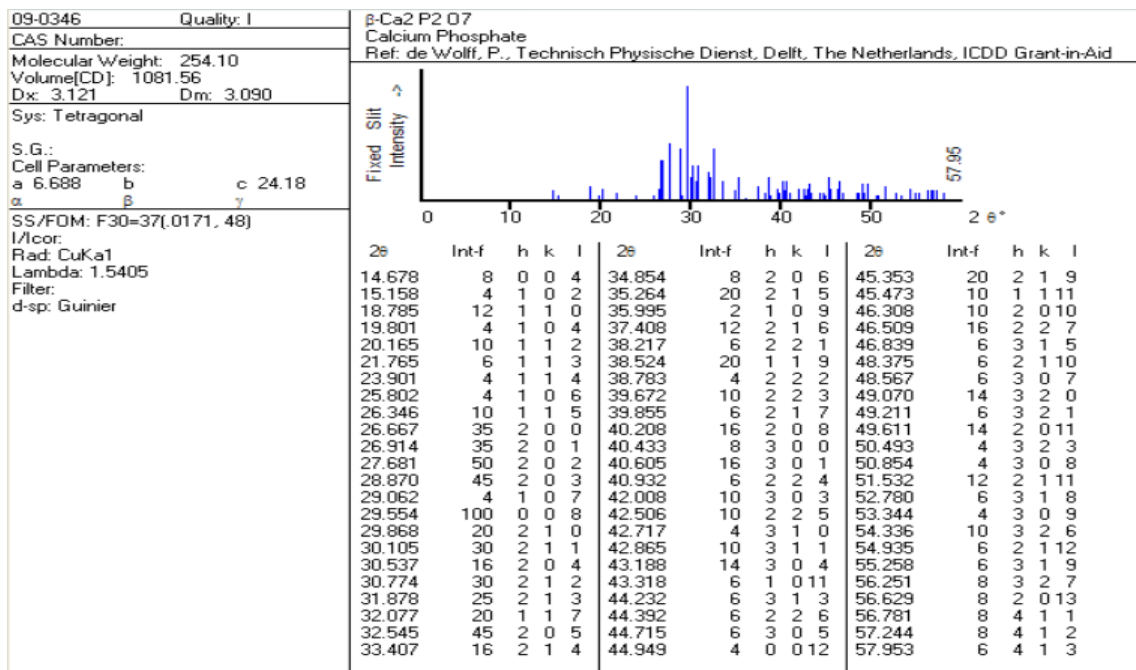


Figura 3.6. Ficha JCPDS-ICDD do β -pirofosfato de cálcio: 09-0346.

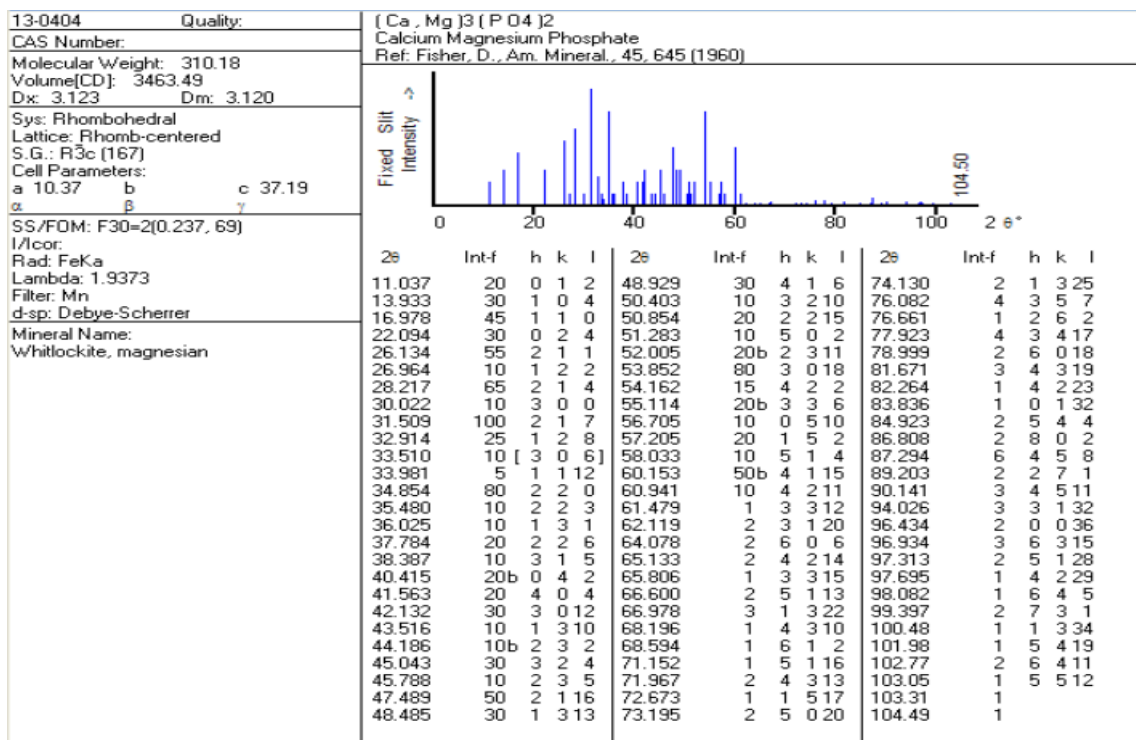


Figura 3.7. Ficha JCPDS-ICDD da Whitlockita Magnesian 13-0404.

3.5.2. Análises Térmicas (ATD/ATG)

O estudo do comportamento térmico teve como objetivo observar as curvas de perdas de massa, (TG) e a estabilidade do biocimento ao ser aquecido (ATD).

A caracterização foi realizada em um equipamento da marca NETZSCH, Júpiter STA 449C, com sensibilidade de $1,00000\mu\text{V}/\text{mW}$. Para cada ensaio, utilizou-se > 25 mg de pó. A taxa de aquecimento da amostra foi de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, até a temperatura de 1000°C sob atmosfera inerte de gás nitrogênio com fluxo de $70\text{mL}/\text{min}$.

3.5.3. Espectroscopia de Infravermelho pela Transformada de Fourier (FTIR)

A absorção de radiação pelas moléculas de uma substância causa transições nos estados rotacionais e vibracionais dos átomos ou grupos atômicos. Essas vibrações fornecem informações a respeito das ligações químicas dos constituintes atômicos, isto porque cada ligação absorve um comprimento de onda específico para alterar seus estados roto-vibracionais. Através desta radiação absorvida é possível identificar as ligações presentes, grupos químicos entre outras características estruturais particulares dos materiais (Carvalho, 2008).

A análise de FTIR foi realizada com o objetivo de examinar a característica tanto das estruturas química do biocimento quanto para acompanhar a presença dos agrupamentos. Os espectros na região de infravermelho foram analisados na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com 50 varreduras em um equipamento espectrômetro Prestige 21 de marca Shimadzu com transformada de Fourier que se encontra no setor de polímeros do LAMAV/UENF.

Os espectros de FTIR foram obtidos usando pastilhas de brometo de potássio (KBr) para os biocimentos como mostra a Figura 3.9.

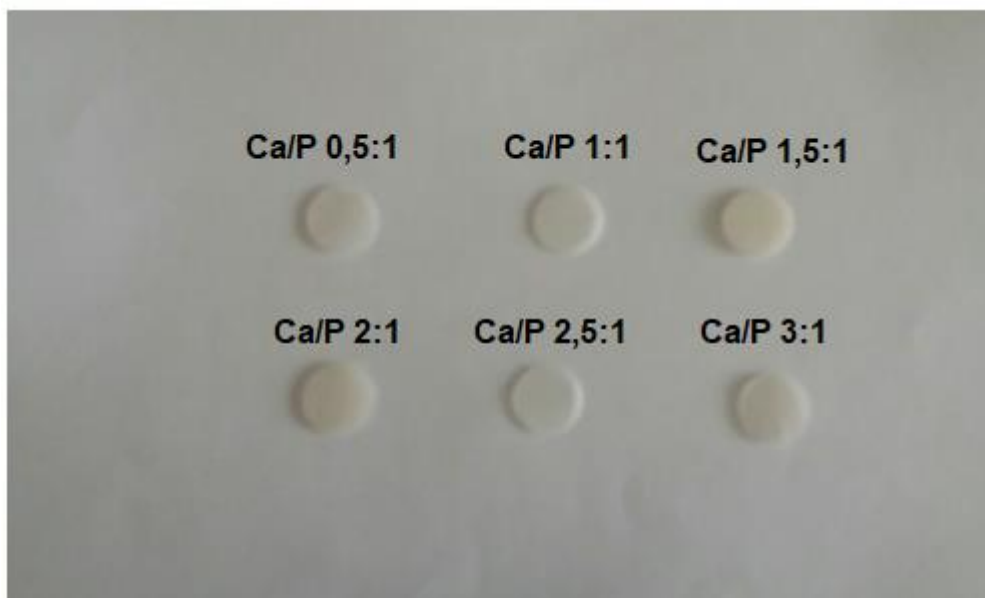


Figura 3.8. Pastilhas de KBr confeccionadas com os biocimentos sintetizados para ensaio de FTIR

3.5.4. Análise de Tamanho do Cristalito

A análise de tamanho do cristalito foi realizada pelo método Gaussiano, utilizando a fórmula de Scherre's dada Equação 3.4 que permite estimar o tamanho médio dos grãos cristalinos, analisados juntamente com o pico principal da análise de DRX da amostra. O tamanho do cristalito foi determinado para as amostras de biocimento sintetizados.

Para essa análise os dados foram tratados por um software.

$$D = k \left(\frac{\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \right) \quad (\text{Eq. 3.4})$$

Onde:

D = Tamanho do cristalito.

k = Fator de forma, constante usualmente 0,9 por considerar as partículas esféricas.

$\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, valor constante que representa o comprimento de onda do Cobre.

β = é o alargamento do pico (hkl), obtido através do software.

θ = é o ângulo de Bragg do pico (hkl) em graus, obtido na análise de DRX.

3.5.5. Análise Morfológica

A caracterização morfológica do biocimento foi realizada com a ajuda de um Microscópio Eletrônico de Varredura, marca Shimadzu, modelo SSX-550 JEOL, disponível no LAMAV/UENF e teve como objetivo observar o perfil dos grãos de biocimento cimento sintetizados.

As amostras foram preparadas, utilizando um porta amostra na forma de disco, uma fita de carbono dupla face foi fixada na superfície do disco, onde foi realizada a deposição do biocimento sintetizado sobre a outra superfície da fita de carbono, sendo a quantidade de pó depositada sobre a superfície do porta amostra muito pequena, procurando assim, observar melhor o perfil dos grãos.

Com a finalidade de evitar os efeitos de carga no interior da câmara do microscópio durante as observações, os pós foram submetidos ao processo de metalização por pulverização catódica, com a deposição de uma película de platina. Esta deposição foi realizada através de um equipamento Bal-Tec SCD 050 modelo Sputter Coater disponível no CBB/UENF.

Capítulo 4 – Resultados e Discussão

4.1. Caracterização do Resíduo de Mármore

4.1.1. Análise química

Os resultados da análise química em termos de óxidos e perda ao fogo da amostra de resíduo de mármore beneficiado são apresentados na Tabela 4.1. Pode-se observar que o resíduo de mármore é constituído principalmente por óxido de cálcio (CaO) com cerca de 52,43 % e óxido de magnésio (MgO) com cerca de 9,62 %, que são óxidos característicos das rochas carbonáticas. Além disso, comparando-se com os dados expostos por Santos (1989), nota-se que este resíduo apresenta composição característica de um material calcário dolomítico, tanto por revelar teor de 9,62% de MgO, quanto pela relação MgO/CaO em torno de 0,18. Santos (1989) demonstra ainda que calcários dolomíticos apresentam teores de MgO entre 4,3% e 10,5%; e relação MgO/CaO entre 0,08 e 0,25. O resíduo apresenta também menores quantidades de óxido de silício (SiO₂) e óxido de potássio (K₂O). Nota-se uma alta perda ao fogo do resíduo de mármore quando aquecido a 1000 °C, com cerca de 36%, correspondente à liberação do CO₂ provocada pela decomposição dos carbonatos presentes. Os dados obtidos nessa análise corroboram com os autores Arrivabene (2008); Felipe-Sesé *et al.* (2011); Almeida (2014) e Ribeiro (2015).

Tabela 4.1 – Análise química do resíduo de mármore.

Composição	Concentração (%)
CaO	52,43
MgO	9,62
SiO₂	0,91
K₂O	0,58
Outros	0,46
P.F.	36,00

P.F. – perda ao fogo

4.1.2. Análise mineralógica

A Figura 4.1 ilustra o difratograma de raios X obtido a partir do resíduo de mármore beneficiado. Observa-se no difratograma os picos representativos das fases calcita (CaCO_3) e dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), que são os principais constituintes das rochas carbonáticas.

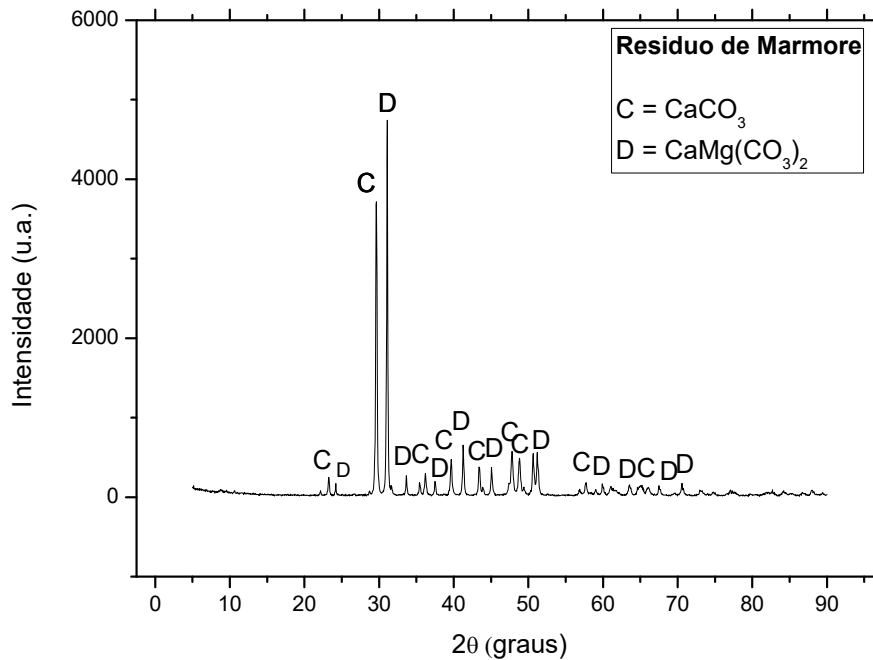


Figura 4.1. Difratograma de raios X do resíduo de mármore.

Com relação à mineralogia, o resíduo de mármore é predominantemente constituído por carbonato de cálcio (CaCO_3) e carbonato de magnésio (MgCO_3), como já havia sido exposto anteriormente pela análise química do resíduo. Esses resultados corroboram com os dados apresentados pelos autores Almeida (2014) e Ribeiro (2015) em seus estudos sobre o resíduo de mármore. Logo, em termos de mineralogia conclui-se que esse resíduo pode ser utilizado como fonte alternativa de carbonato de cálcio.

4.1.3. Análises térmicas (ATD/ATG).

A caracterização do comportamento térmico do resíduo de mármore foi

obtida através de análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (ATG), cujas curvas são apresentadas na Figura 4.2. Observa-se um ligeiro pico endotérmico a aproximadamente 150°C, que indica a liberação de água absorvida na superfície das partículas. Esse pico possui pouca expressão devido o processo de secagem que o resíduo foi submetido durante o beneficiamento. Nota-se também a formação de dois picos endotérmicos intensos, um a aproximadamente 771,6 °C que pode estar relacionado à decomposição do carbonato de magnésio e outro a 864,9 °C que pode estar relacionado à decomposição do carbonato de cálcio, já que esses carbonatos não se decompõem à mesma temperatura, conforme observado por Schnitzler *et al.* (2000). Pode-se observar também uma perda de massa em torno de 42,26 %, condizente com a perda ao Fogo apresentada na Tabela 3.1. Observa-se ainda a ausência de eventos térmicos até a temperatura a cerca de 1000 °C.

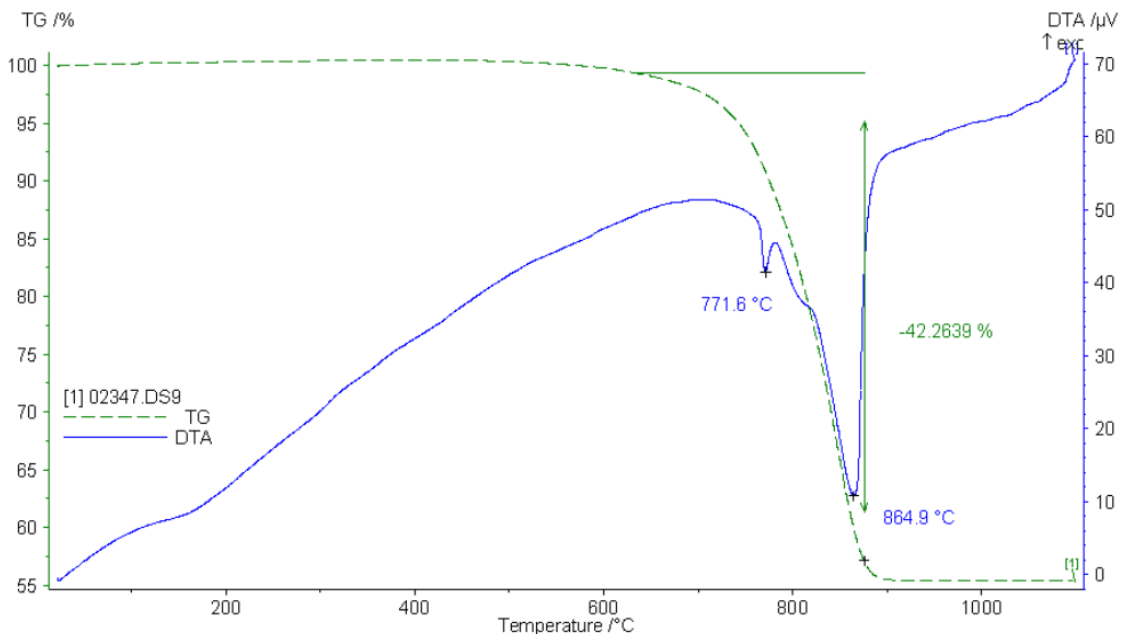
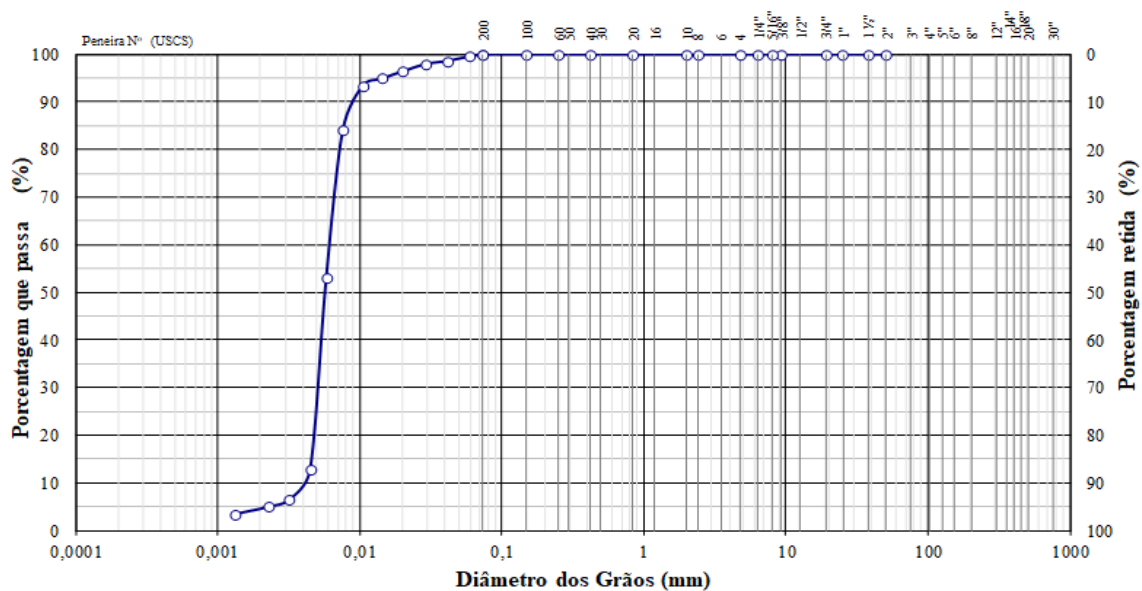


Figura 4.2. Curvas ATD/TG do resíduo de mármore.

4.1.4. Análise granulométrica

A análise granulométrica do resíduo de mármore é mostrada na Figura 4.3. Pode ser visto que o resíduo de mármore é basicamente constituído por partículas com diâmetro entre ($2 < x \leq 63 \mu\text{m}$) apresentando um total de 95 %

dessas partículas e em menor quantidade estão presentes partículas com diâmetro menor que $2 \mu\text{m}$ com ordem de 5,0 %. Isto mostra que o resíduo apresenta um alto percentual de partículas finas que facilita a digestão química durante o processo de sintetização do biocimento (Gomes *et al.* 2012 e Corrêa, 2015). Portanto, a granulometria do resíduo de mármore é adequada para esta finalidade. A massa específica real dos grãos do resíduo de mármore obtida por picnometria foi de $2,83 \text{ g/cm}^3$. Este valor reflete a sua composição mineralógica, bem como é um valor intermediário entre as massas específicas da calcita e dolomita de $2,72 \text{ g/cm}^3$ e $2,85 \text{ g/cm}^3$, respectivamente.



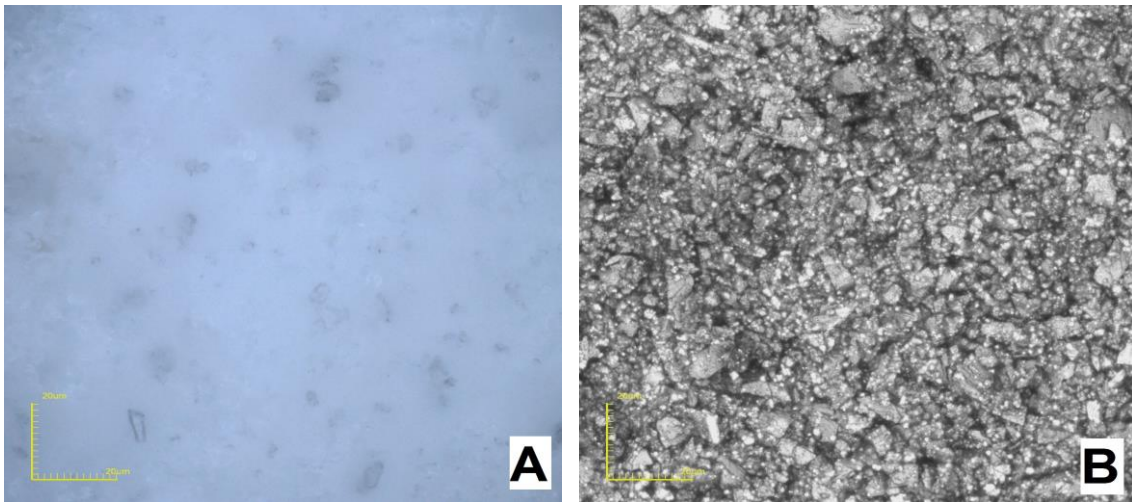


Figura 4.4. Micrografia ótica do resíduo, aumento 116x. (A) Colorida; (B) Preto e Branco.

As micrografias obtidas por MEV do resíduo de mármore podem ser observadas na Figura 4.5 com diferentes aumentos.

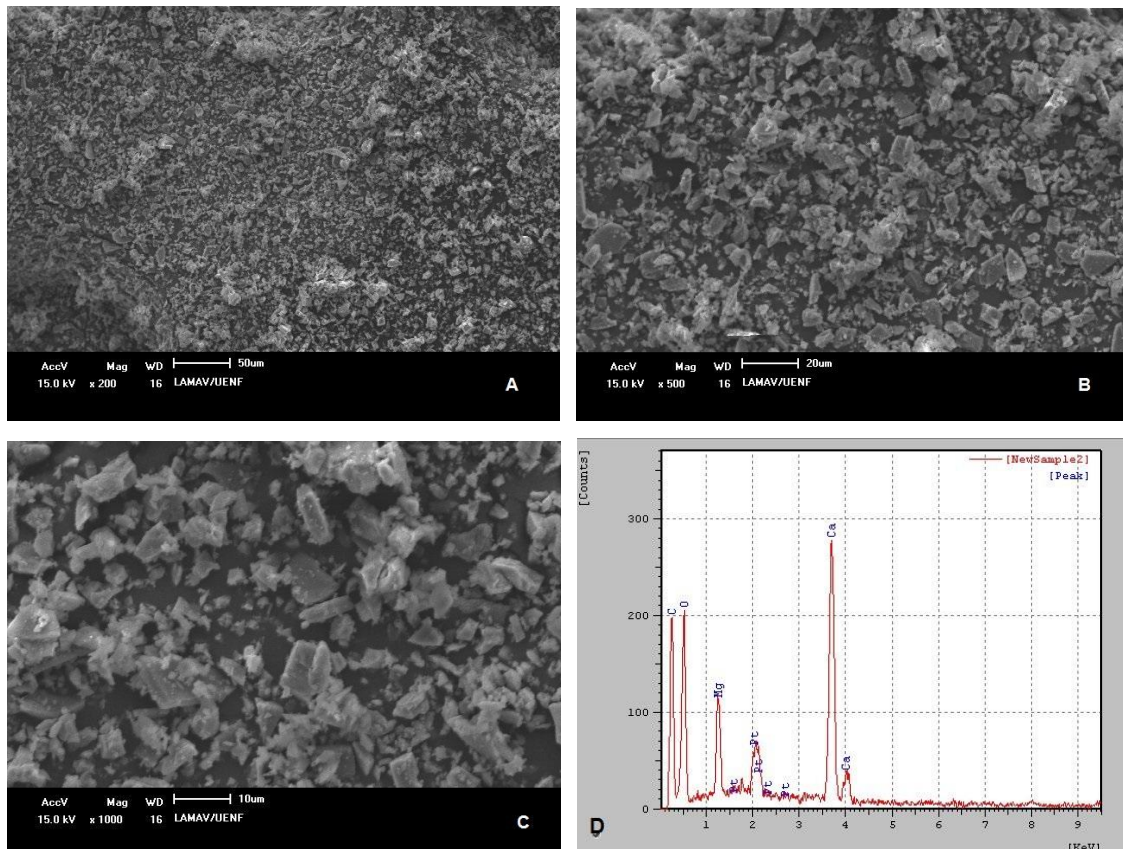


Figura 4.5. Micrografia de MEV do resíduo de mármore, (A) aumento de 200x; (B) aumento de 500x; (C) aumento de 1000x e (D) espectro EDS sobre a imagem C.

Nota-se que as partículas do resíduo de mármore apresentam superfície lisa e morfologia irregular de formato angular. Composto principalmente por partículas finas, de tamanho heterogêneo como demonstrado na análise granulométrica. Observa-se também que as partículas possuem planos extensos e clivagem característica da calcita (Morani *et. al.*, 2009). O EDS mostrado na Figura 4.5d apresenta picos intensos de cálcio (Ca), magnésio (Mg), carbono (C) e oxigênio (O), reforçando os resultados obtidos pelo fluorescência de Raios X e difratograma de raios X. Os picos de platina presente se relacionam com o processo de metalização da amostra para a realização do ensaio.

4.2. Caracterização do biocimento sintetizado.

Os biocimentos sintetizados nas razões molares de cálcio e fósforo (Ca/P) de 0,5:1; 1:1; 1,5:1; 2:1; 2,5:1 e 3:1, tiveram suas fases caracterizadas para confirmação da presença das fases de fosfato de cálcio.

4.2.1. Difractometria de Raios X (DRX).

A técnica de difratometria de raios X foi utilizada na identificação das fases presentes para as diferentes composições de biocimentos obtidos da síntese a 900°C/2h. Os resultados são representados nas Figuras 4.6, 4.7, 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11.

Todos os difratogramas apresentaram duas fases de fosfatos de cálcio, o β -pirofosfato de cálcio (β -Ca₂P₂O₇) e a Whitlockita magnésiana ((CaMg)₃(PO₄)₂). As fases obtidas estão de acordo com a literatura segundo Landi *et al.*, (2008), Kim *et al.*, (2017) e Kim *et al.*, (2018). De acordo com a Tabela 4.1 o resíduo de mármore possui 52,43 % de CaO e 9,62 % de MgO, o que resulta em uma relação de Mg/Ca de 0,18. Segundo os autores Legeros (1991) e Driessens *et al.*, (1998) concentrações maiores que a razão Mg/Ca = 0,05 favorecem a substituição do cálcio por magnésio na rede cristalina dos fosfatos de cálcio, acarretando a formação da Whitlockita magnésiana. Em relação ao β -pirofosfato de cálcio este teve sua formação facilitada devido às variações molares de Ca/P. Segundo Zhao *et al.* (2011) razões de Ca/P

próximas de 1,5:1, levam a formação de fases de pirofosfato de cálcio, bem como a calcinação acima de 800°C.

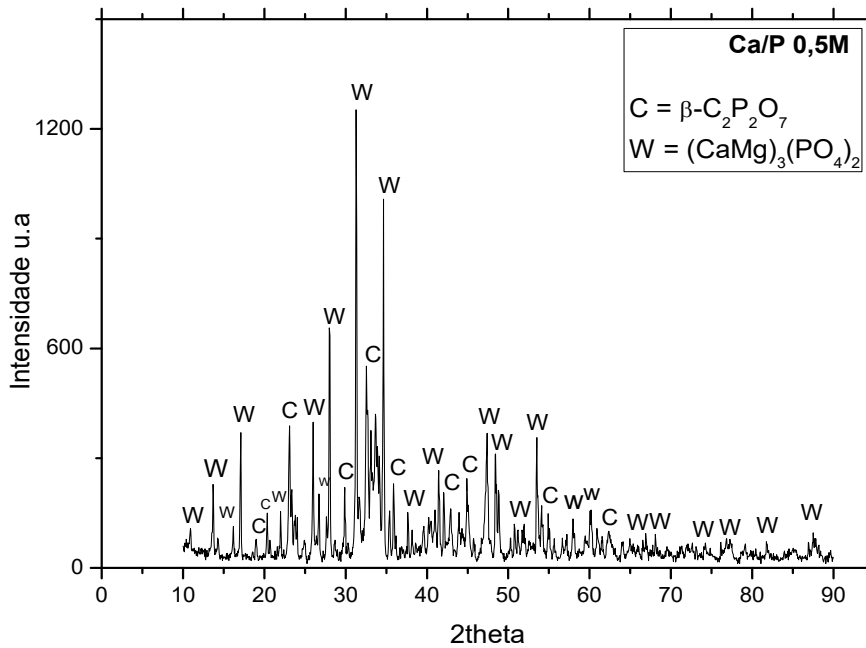


Figura 4.6. Difratoograma de raios-x para biocimento sintetizado a razão molar Ca/P 0,5M. C = β -pirofosfato de cálcio e W = Whitlockita magnésiana.

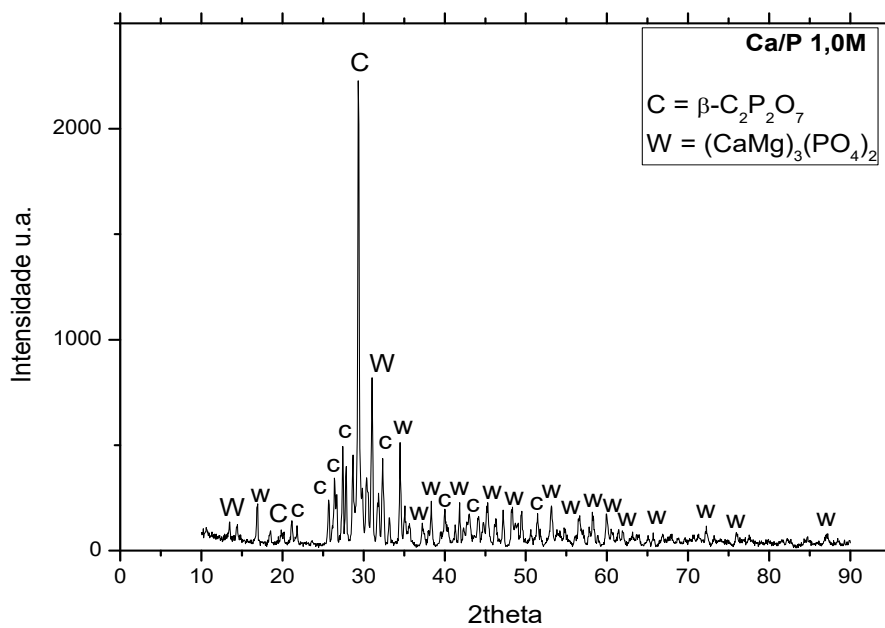


Figura 4.7. Difratoograma de raios-x para biocimento sintetizado a razão molar Ca/P 1,0M. C = β -pirofosfato de cálcio e W = Whitlockita magnésiana.

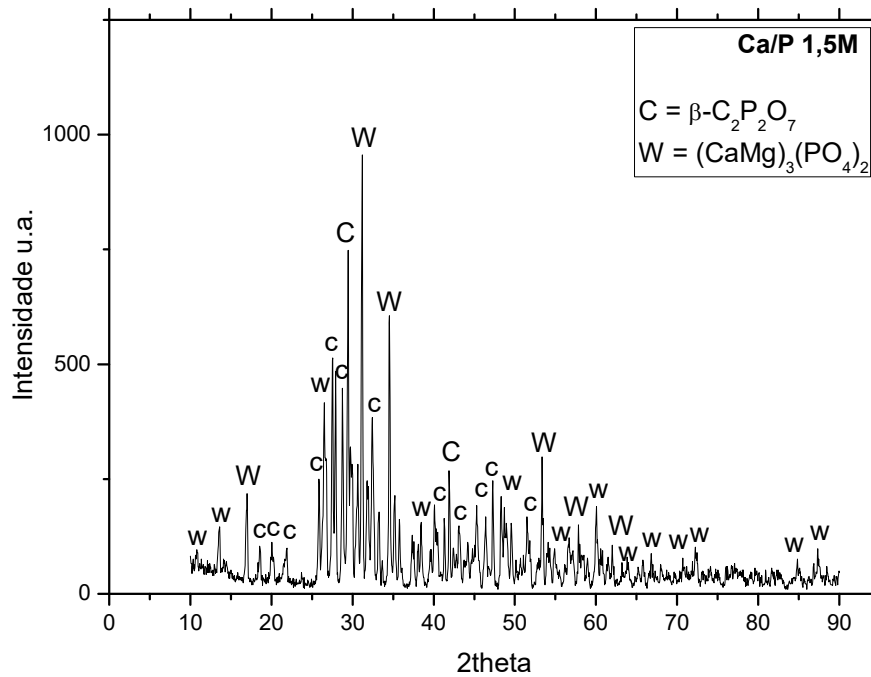


Figura 4.8. Difratoograma de raios-x para biocimento sintetizado a razão molar Ca/P 1,5M. C = β -pirofosfato de cálcio e W = Whitlockita magnésiana.

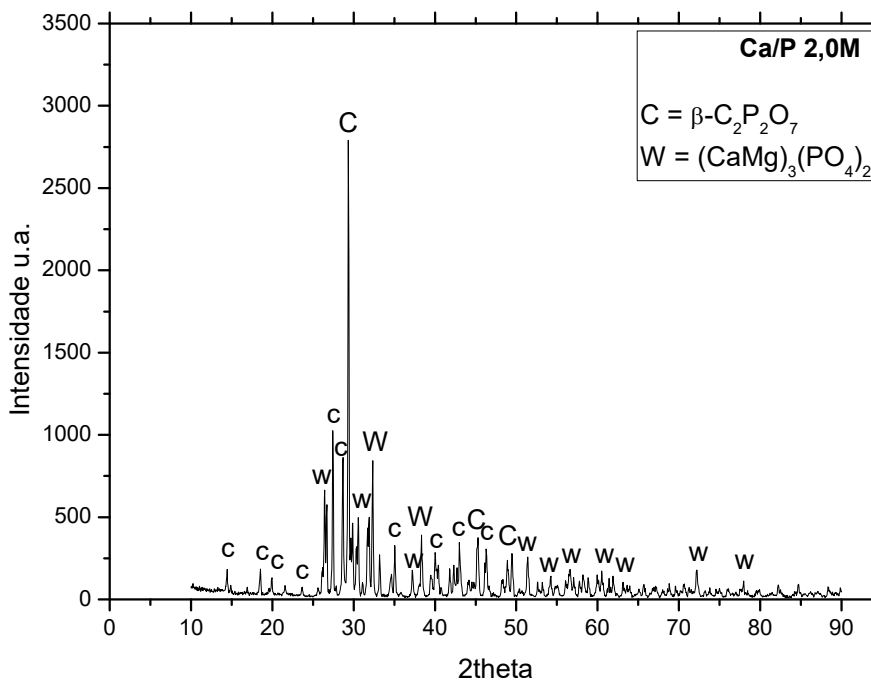


Figura 4.9. Difratoograma de raios-x para biocimento sintetizado a razão molar Ca/P 2,0M. C = β -pirofosfato de cálcio e W = Whitlockita magnésiana.

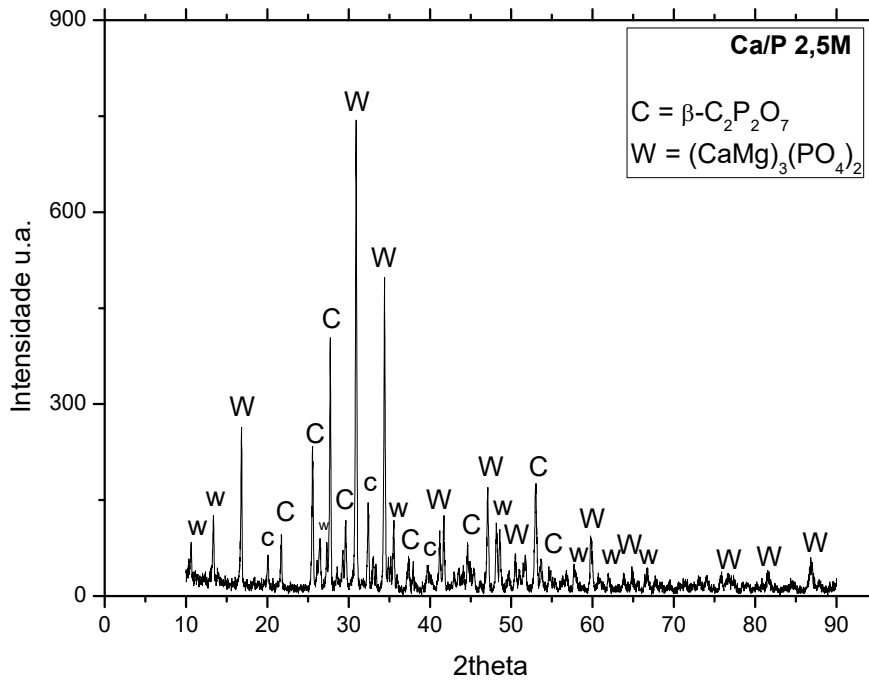


Figura 4.10 – Difratoograma de raios-x para biocimento sintetizado a razão molar Ca/P 2,5M. C = β -pirofosfato de cálcio e W = Whitlockita magnesiana.

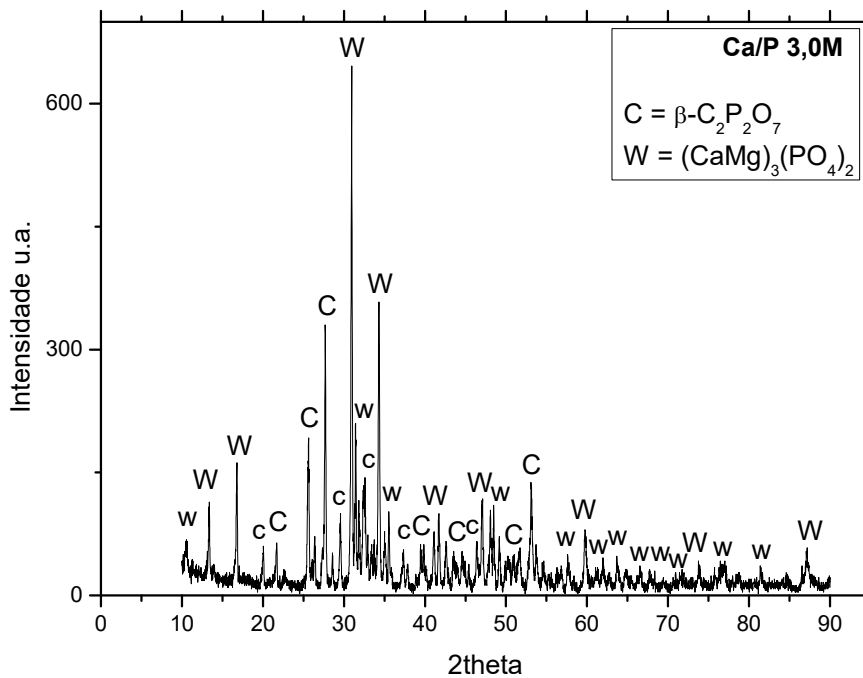


Figura 4.11. Difratoograma de raios-x para biocimento sintetizado a razão molar Ca/P 3,0M. C = β -pirofosfato de cálcio e W = Whitlockita magnesiana.

Comparando os seis difratogramas de raios X dos biocimentos sintetizados a diferentes razões molares, é possível notar todos apresentaram um sistema bifásico composto por β -pirofosfato de cálcio e whitlockita magnésiana o que segundo Dorozhkin, (2017) e Kim *et al.*, (2018) gera uma melhor característica de microestrutura, nanoestrutura, da microporosidade, área superficial de grãos e microporos. Observa-se também que houve mudanças significativas na intensidade dos picos das fases formadas. Para as composições 1,0M e 2,0M observa-se que o pico principal, em aproximadamente $29,4^\circ$, foi correspondente a fase β -pirofosfato de cálcio, isso pode ter relação com a razão molar próximo à 1,5M utilizada nessas misturas e a temperatura de síntese segundo Zhao *et al.* (2011). Observa-se também que para essas composições os picos relacionados à fase whitlockita magnésiana apresentaram baixa intensidade. Para as demais razões molares, observa-se que o pico principal, presente em aproximadamente $31,1^\circ$, corresponde à fase whitlockita magnésiana. Nota-se também que os picos referentes à fase β -pirofosfato de cálcio tiveram suas intensidades diminuídas, fato que pode estar relacionado ao aumento da concentração de magnésio nas misturas pois ao fazer variar a razão de cálcio, foi fornecida a solução digestão maior quantidade de resíduo, aumentando assim a proporção de cálcio levando também o aumento de magnésio, já que o resíduo de mármore é dolomítico como mostrou a composição química da Tabela 4.1. Esse fato pode também justificar o aumento de intensidade dos picos de whitlockita magnésiana nessas composições.

Vale ressaltar ainda que os difratogramas não apresentaram picos típicos da calcita e dolomita. Este fato sugere que o processo de digestão dos carbonatos presente no resíduo obteve total eficiência. Este fato foi também observado por Gomes *et al.*, (2012), Corrêa (2014) e Kim *et al.*, (2018).

4.2.2. Análises térmicas (ATD e ATG) dos biocimentos

Foram realizados estudos do comportamento térmico através do método de análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (ATG) sobre os biocimentos sintetizados nas composições Ca/P = 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0 molar. Os resultados deste estudo estão representados pelas curvas ATD

(verde) e ATG (azul ou vermelha) das Figuras 4.12, 4.13, 4.14, 4.15, 4.16 e 4.17.

Pode se observar para a composição 0,5M, um leve pico endotérmico a aproximadamente 120 °C indicando a liberação da água absorvida na superfície das partículas. Outro pico endotérmico é observado a 795,8 °C que pode indicar a formação dos fosfatos de cálcio, fato também observado por Silva (2012). Entre 20,12 °C e 899,89 °C, aproximadamente, observa-se uma perda de massa de 1,3 %, esse baixo valor se justifica devido ao tratamento térmico realizado na síntese do biomaterial está relacionado a perda de água absorvida.

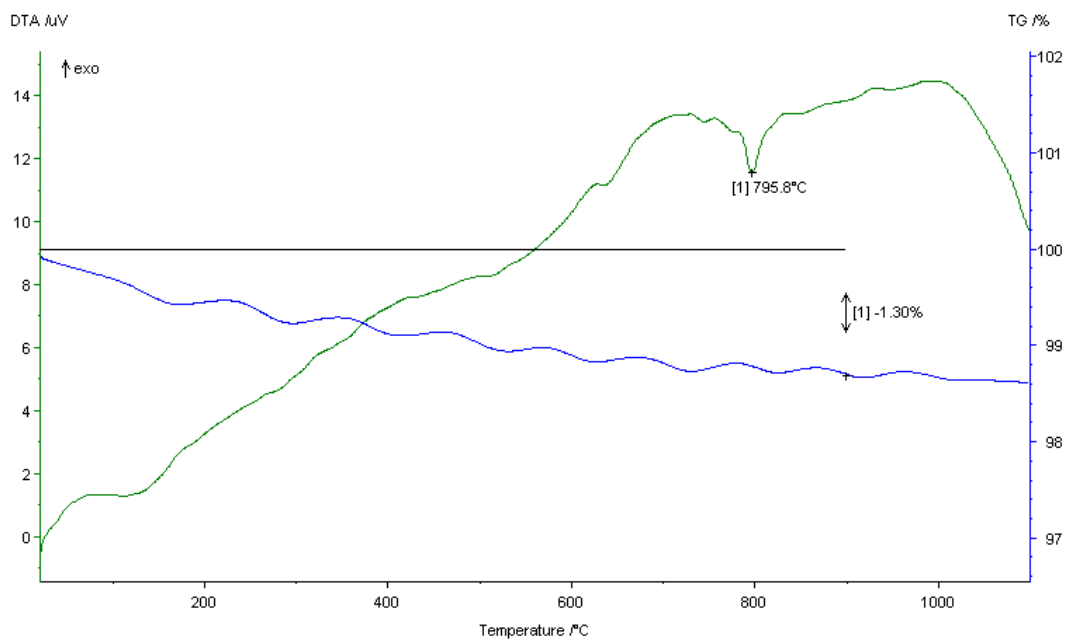


Figura 4.12. Curvas do comportamento térmico do biocimento obtido com a razão Ca/P 0,5M.

Para a composição de 1,0 M apresentada na Figura 4.13 nota-se a presença de um leve pico endotérmico a aproximadamente 130 °C indicando a liberação da água absorvida na superfície das partículas. Nenhum outro evento térmico foi observado até a temperatura máxima de 1000 °C. Entre 23,12 °C e 899,43 °C, aproximadamente, observou-se uma perda de massa de 0,6 %.

A Figura 4.14 mostra as curvas ATD e TG para a composição 1,5 M. Podemos observar um pico endotérmico a 192,2 °C que provavelmente indicam a liberação da água absorvida na superfície das partículas. Observa-se

outro endotérmico a 434,6 °C, indicando formação dos fosfatos. Entre 24,77 °C e 999,84 °C, aproximadamente, houve uma perda de massa de 0,18 %.

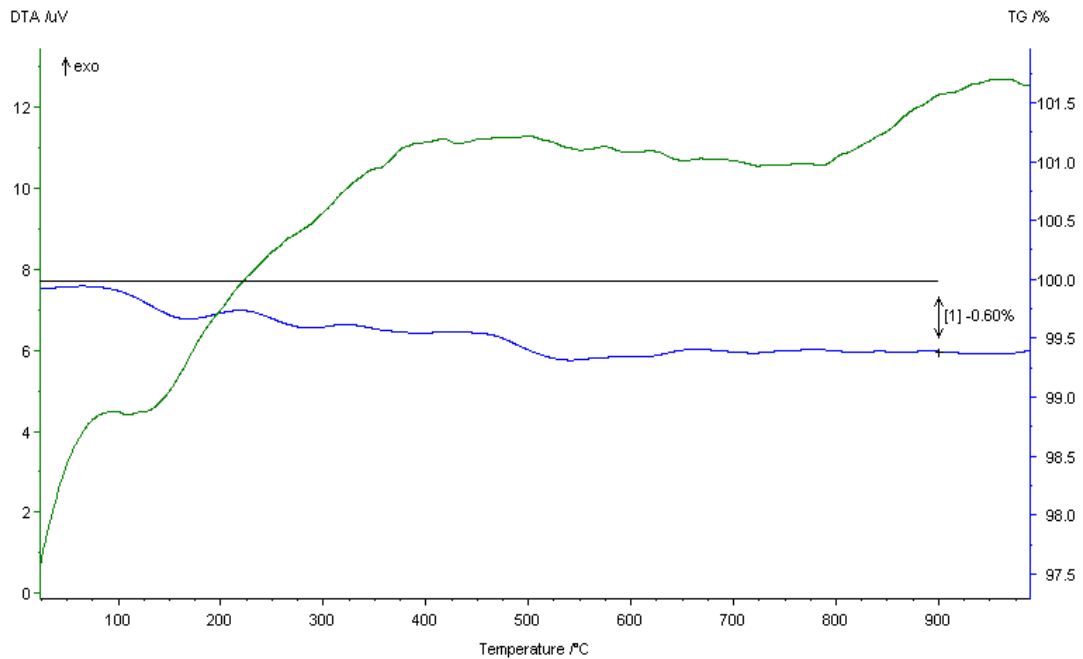


Figura 4.13. Curvas do comportamento térmico do biocimento obtido com a razão Ca/P 1,0M.

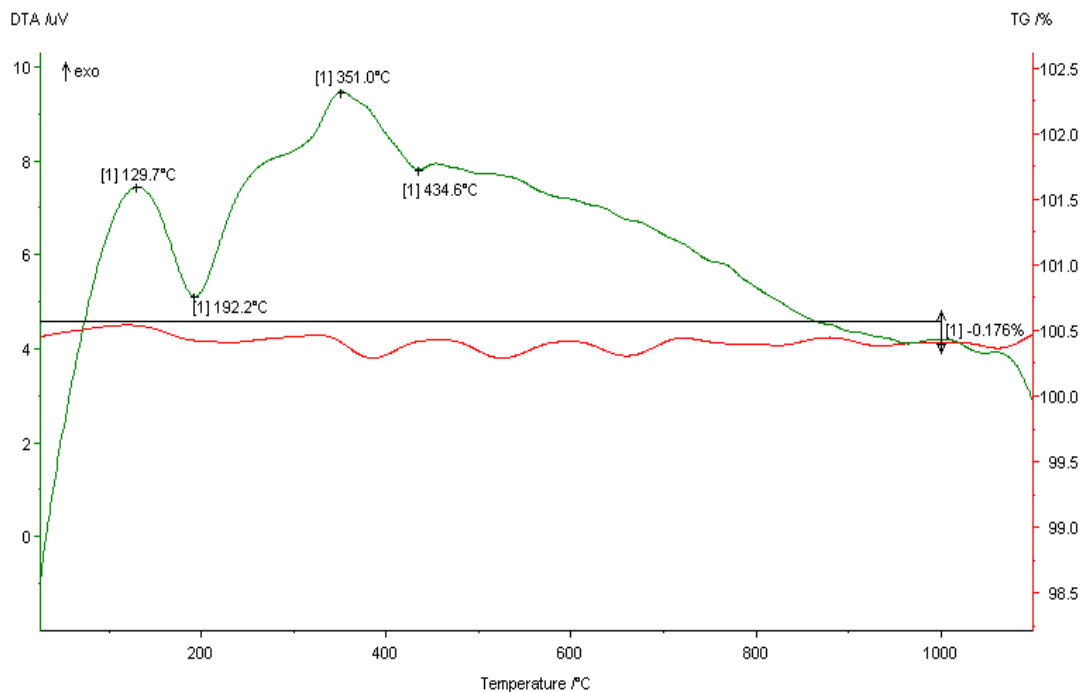


Figura 4.14. Curvas do comportamento térmico do biocimento obtido com a razão Ca/P 1,5M.

Observa-se para a composição 2,0 M apresentada na Figura 4.15 um pico endotérmico a 199,6 °C que provavelmente indicam a liberação da água

absorvida na superfície das partículas. Nota-se que entre 27,46 °C e 1001,14 °C, aproximadamente, houve uma perda de massa de 0,10 %.

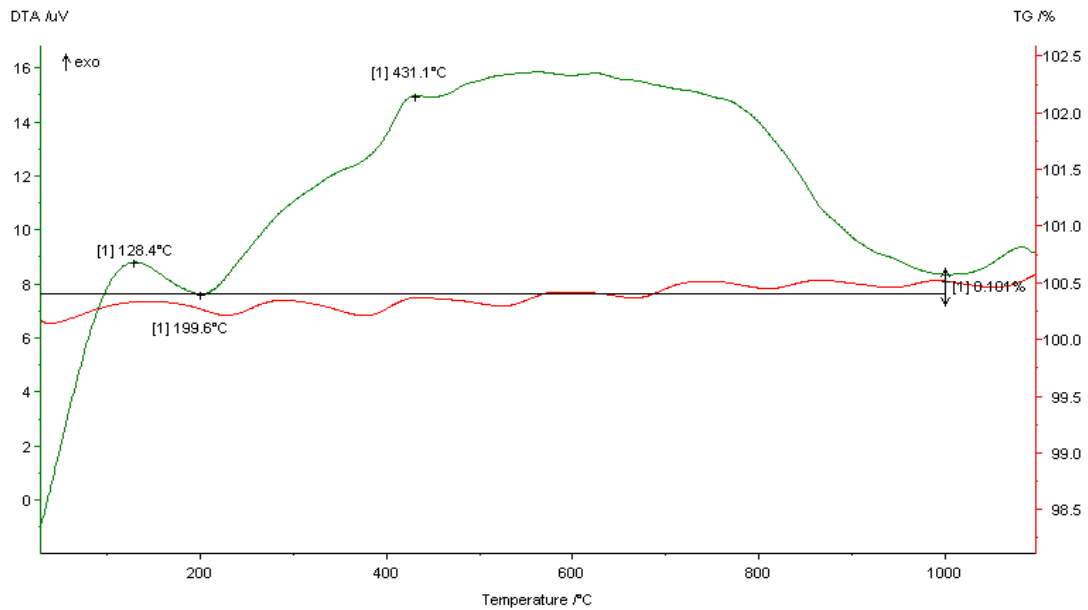


Figura 4.15. Curvas do comportamento térmico do biocimento obtido com a razão Ca/P 2,0M.

Pode se observar para a composição 2,5 M, Figura 4.16, um pico endotérmico a aproximadamente 186,3 °C indicando a liberação da água absorvida na superfície das partículas. Entre 24,62 °C e 999,76 °C, aproximadamente, foi observada uma perda de massa de 0,87 %.

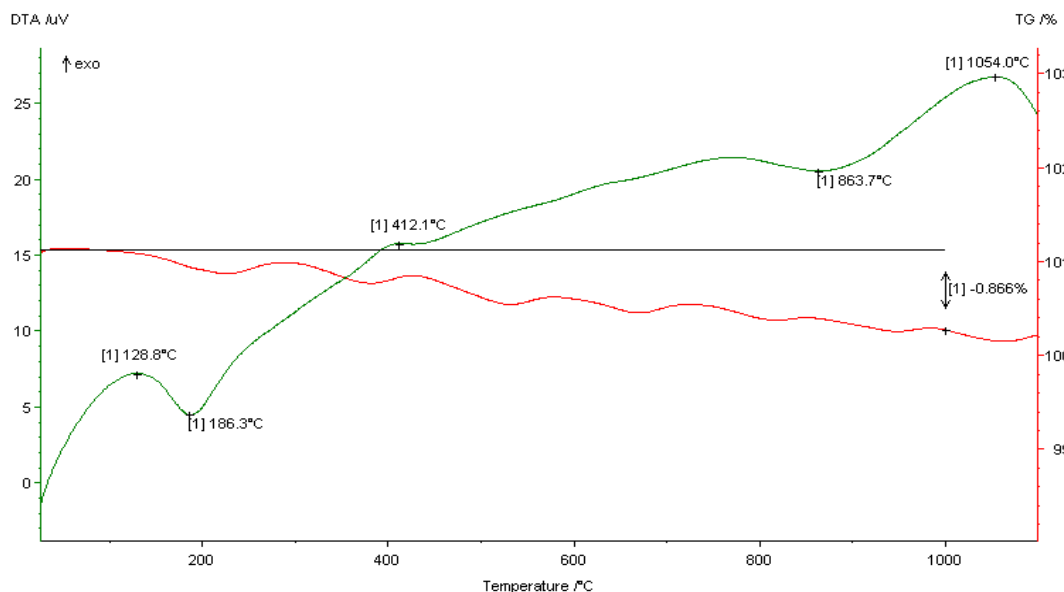


Figura 4.16. Curvas do comportamento térmico do biocimento obtido com a razão Ca/P 2,5M.

Observa-se para a composição 3,0 M na Figura 4.17 um pico endotérmico a 187,6 °C, associado à liberação da água fisicamente adsorvida. A aproximadamente 675,6 °C observa-se outro pico exotérmico na curva, indicando a cristalização das fases do biocimento. Nota-se ainda que entre 23,68 °C e 570,62 °C, aproximadamente, houve uma perda de massa de 0,58 %, entre 570,62 °C e 682,15 °C, aproximadamente, houve uma perda de massa de 0,97 % e entre 682,15 °C e 1002,97 °C, aproximadamente, houve uma perda de massa de 0,11 %, totalizando 1,66%.

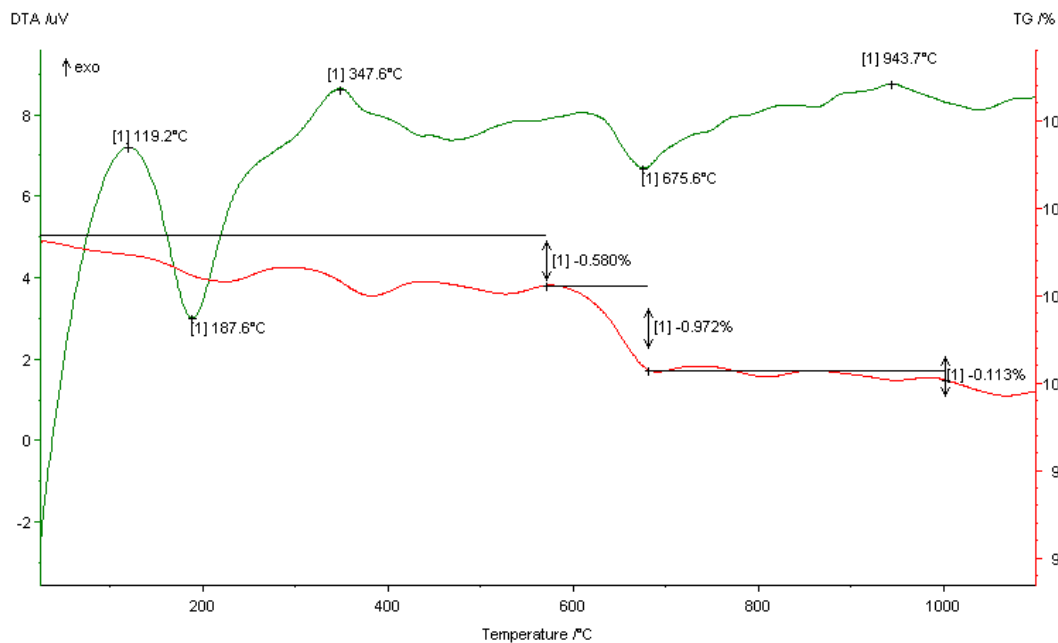


Figura 4.17. Curvas do comportamento térmico do biocimento obtido com a razão Ca/P 3,0M.

De forma geral todas as composições apresentaram baixa perda de massa quando aquecidas variando de 0,10% a 1,66% em peso, indicando uma alta estabilidade térmica. Segundo Barry *et al.*, (2007) um bom biomaterial deve apresentar uma alta estabilidade térmica o que acarreta baixa condutividade térmica e por sua vez baixa expansão térmica. Isso quer dizer que quando implantado em meio biológico cuja temperatura é em média 36,7 °C esse material não irá se expandir e nem perder massa caso com a variação de temperatura do meio.

O pico característico da formação dos fosfatos sofreu alteração dentre as composições em 0,5M, 2,5M, 3,0M, variando em 795,8 °C, 863,7 °C e

675,6 °C respectivamente. Este fato pode estar relacionado à quantidade de magnésio presente nas amostras, segundo Marchi *et al.*, (2007) esse elemento faz variar a temperatura de formação dos fosfatos. Porém Bandyopadhyay, (1999) e Bignon, (2002) afirmam que esta transformação de fase ocorreu a uma temperatura diferente da encontrada na bibliografia, devido à morfologia das partículas da ordem do nano, que podem ter modificado a cinética de difusão, inibindo a formação do β -pirofosfato de cálcio a temperatura convencional encontrada na bibliografia. Para as demais razões molares não foram identificados esses picos, indicando que o tratamento térmico realizado foi eficiente na cristalização.

4.2.3. Espectroscopia de Infravermelho pela Transformada de Fourier (FTIR).

A técnica de infravermelho foi utilizada para complementação dos estudos de caracterização dos pós biocerâmicos. Este método permite identificar as bandas de ligação entre os elementos PO_4^{3-} e OH^- , para o caso das composições de fosfatos de cálcio. Os resultados deste estudo são apresentados nas Figuras 4.18, 4.19, 4.20, 4.21, 4.22 e 4.23.

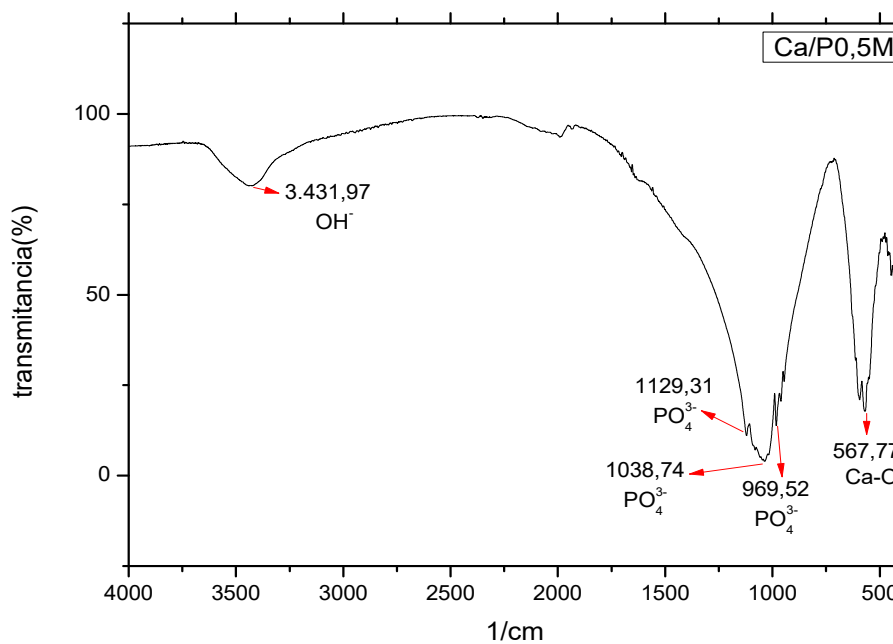


Figura 4.18. Espectrograma obtido por FTIR sobre o biocimento sintetizado a 0,5M.

A Figura 4.18 apresenta o espectrograma de infravermelho obtido sobre o biocimento sintetizado na razão Ca/P = 0,5M. Constata-se no espectrograma a presença de banda vibracional em $3.431,97\text{ cm}^{-1}$, característica do estiramento de hidroxilas correspondente à presença de umidade no material segundo Shahraki *et al.* (2009). Constatou-se também no espectrograma os agrupamentos (PO_4^{3-}) evidenciados pela presença das bandas $1129,314\text{ cm}^{-1}$, $1038,74\text{ cm}^{-1}$ e $969,52\text{ cm}^{-1}$ também observado por Santos (2009) e Dalmônico *et al.* (2012). Este resultado vem fortalecer os resultados obtidos através da difratometria de raios-X. A banda encontrada em torno de $567,77\text{ cm}^{-1}$ está associada à ligação Ca-O, conforme Tangboriboon *et al.* (2012) citou em seus estudos.

O resultado obtido sobre o biocimento sintetizado a 1,0M é apresentado na Figura 4.19.

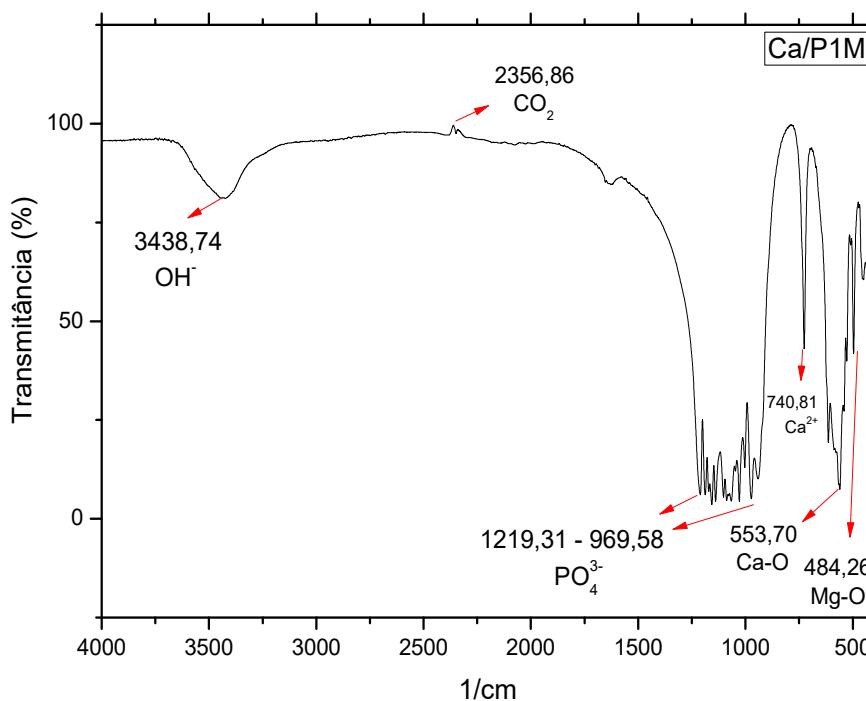


Figura 4.19. Espectrograma obtido por FTIR sobre o biocimento sintetizado a 1,0M.

Nota-se no espectrograma a presença das bandas vibracionais em $3.438,74\text{ cm}^{-1}$ e $1.628,58\text{ cm}^{-1}$, indicando à presença da molécula de água na superfície das partículas e do grupamento OH^- , caso já observado pelos

autores Ribeiro (1994) e Raynaud (2002). Observa-se também no espectrograma a banda vibracional em $2.356,86\text{cm}^{-1}$ representando o grupamento CO_2 , este grupamento pode ser uma influência do equipamento utilizado para o ensaio, caso já observado por outros autores como Kundu *et al.* (2010). As bandas apresentadas em $1.219,31\text{cm}^{-1}$ e $969,58\text{cm}^{-1}$ constataam a presença do agrupamento (PO_4^{3-}), conforme observado por Santos (2009). O grupamento representado pela banda $740,81\text{cm}^{-1}$ representam as ligações que correspondem ao íon Ca^{2+} . As bandas presentes em $553,70\text{cm}^{-1}$ e $484,26\text{cm}^{-1}$ podem estar associadas ao Ca-O e Mg-O respectivamente como indicaram os autores Gunasekaran e Anbalagan (2007).

O espectrograma de infravermelho da Figura 4.20 apresenta as vibrações para o biocimento sintetizado a 1,5M.

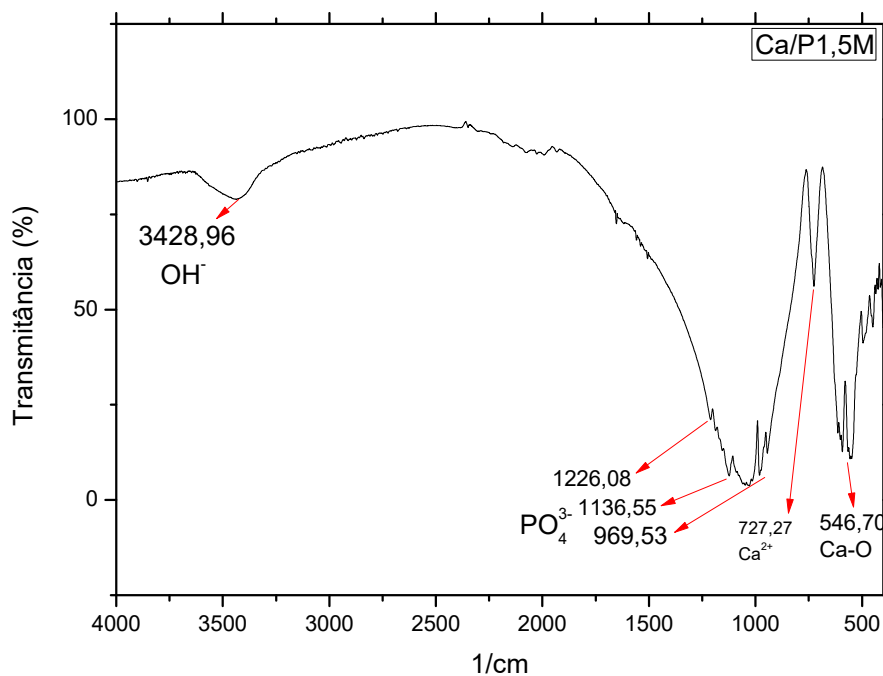


Figura 4.20 - Espectrograma obtido por FTIR sobre o biocimento sintetizado a 1,5M.

Nota-se uma banda vibracional em $3428,46\text{cm}^{-1}$ indicando a presença do grupo OH^- como observado anteriormente nas Figuras 4.18 e 4.19. As bandas vibracionais em $1226,08\text{cm}^{-1}$, $1136,55\text{cm}^{-1}$ e $969,53\text{cm}^{-1}$ correspondem ao agrupamento PO_4^{3-} . O grupamento representado pela banda $727,27\text{cm}^{-1}$

representam as ligações que correspondem ao íon Ca^{2+} , já observado na Figura 4.19 assim como a banda vibracional em $546,70\text{cm}^{-1}$ que associadas à ligação Ca-O como observada na Figura 4.18.

O resultado obtido por FTIR sobre o biocimento sintetizado a 2,0M revelou em seu espectrograma, Figura 4.21.

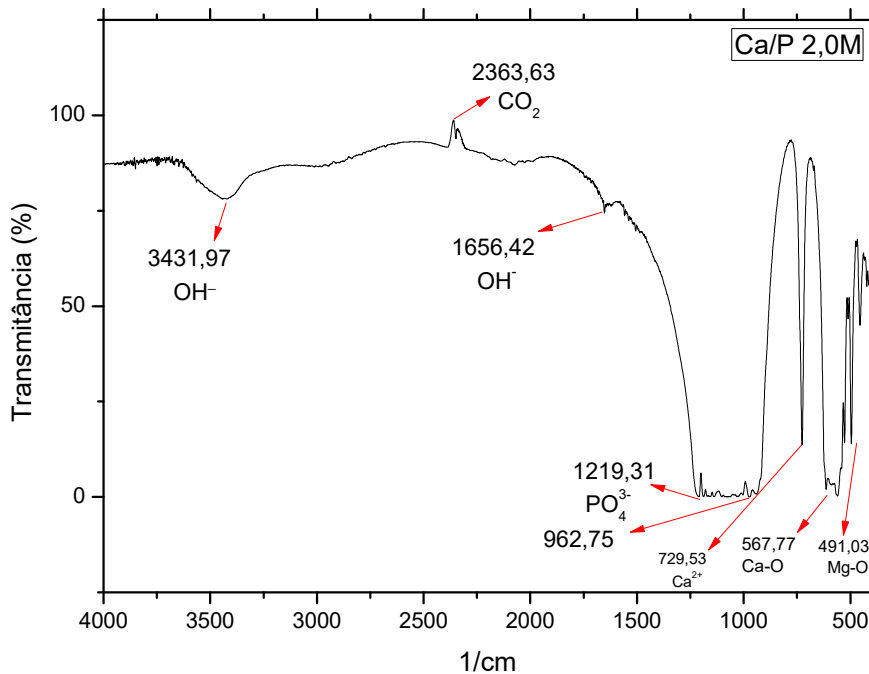


Figura 4.21 - Espectrograma obtido por FTIR sobre o biocimento sintetizado a 2,0M.

Observa-se uma banda vibracional típica do estiramento de OH^- em aproximadamente $3431,97\text{cm}^{-1}$, como observado por Cimdina *et al.* (2012) e Mir (2012). Também se constatam no espectrograma a banda vibracional representativa da molécula de água adsorvida nos fosfato de cálcio hidratados em $1656,42\text{cm}^{-1}$, caso já observado por outros autores Cimdina *et al.* (2012) e Corrêa (2013). Observa-se também no espectrograma a banda vibracional em $2.363,63\text{cm}^{-1}$ representando o grupamento CO_2 , este grupamento pode ser uma influência do equipamento utilizado para o ensaio, caso já observado por outros autores como Meejoo *et al.* (2006). Bandas vibracionais em $1219,31\text{cm}^{-1}$ e $962,75\text{cm}^{-1}$ estão associadas ao grupamento funcional PO_4^{3-} (Destainville *et al.*, 2003; Kwon *et al.*, 2003). O grupamento representado pela banda

$729,53\text{cm}^{-1}$ representam as ligações que correspondem ao íon Ca^{2+} . As bandas presentes em $567,77\text{cm}^{-1}$ e $491,03\text{cm}^{-1}$ podem estar associadas ao Ca-O e Mg-O respectivamente como indicaram os autores (Gunasekaran e Anbalagan, 2007).

Os espectrogramas das Figuras 4.22 e 4.23 apresentam as bandas vibracionais para os biocimentos sintetizados a 2,5M e 3,0M respectivamente. Observamos que ambos apresentam vibrações referentes ao estiramento de H_2O em aproximadamente $3431,97\text{cm}^{-1}$ e $3453,04\text{cm}^{-1}$ respectivamente. O grupo PO_4^{3-} está representado pelas vibrações $1136,55\text{cm}^{-1}$ e $1018,43\text{cm}^{-1}$ na Figura 4.25 e $1136,55\text{cm}^{-1}$ e $1038,74\text{cm}^{-1}$ na Figura 4.23. O biocimento sintetizado a 2,5M apresentou banda de vibração do íon Ca^{2+} em $727,22\text{cm}^{-1}$. E ambas composições apresentaram vibrações referentes a ligação Ca-O em $556,48\text{cm}^{-1}$ e $546,70\text{cm}^{-1}$, respectivamente.

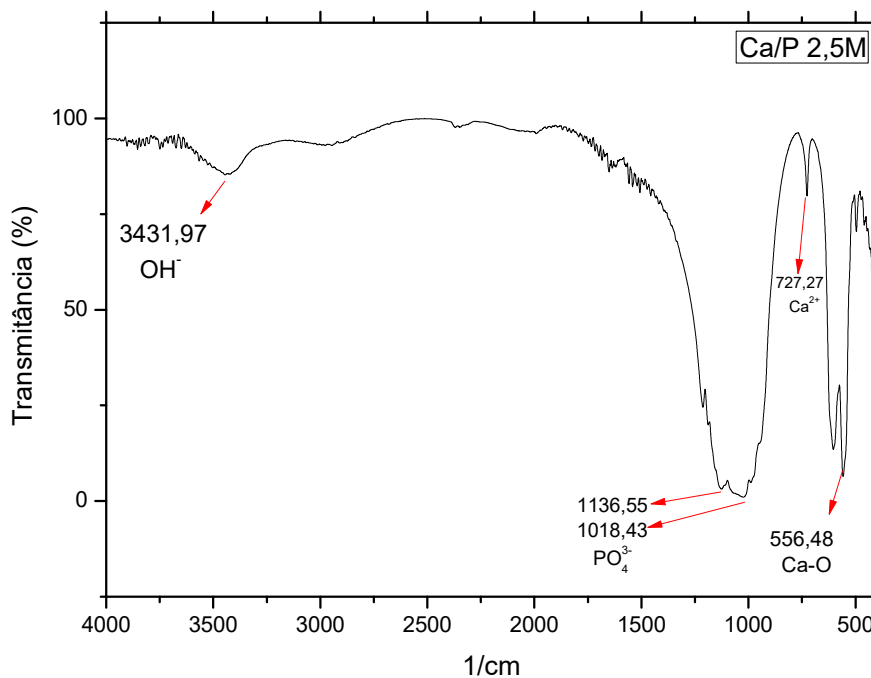


Figura 4.22. Espectrograma obtido por FTIR sobre o biocimento sintetizado a 2,5M.

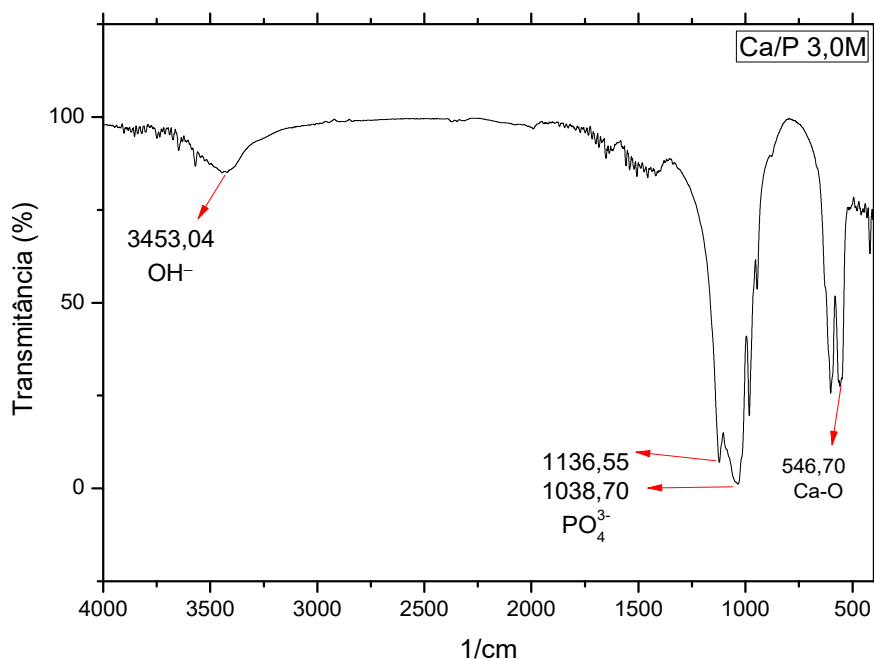


Figura 4.23. Espectrograma obtido por FTIR sobre o biocimento sintetizado a 3,0M.

Comparando os resultados obtidos através da difratometria de Raios X (DRX) e espectroscopia de infravermelho pela Transformada de Fourier (FTIR) observamos que as composições de 1,0M e 2,0M apresentaram o β -pirofosfato de cálcio como fase predominante no pico principal (Figuras 4.7 e 4.9), enquanto as demais composições apresentaram a whitlockita magnésiana. Essas mesmas composições apresentaram vibrações características do grupo funcional Mg-O, pode sugerir que para essas duas composições o magnésio presente no resíduo de mármore não foi totalmente incorporado a rede cristalina do β -pirofosfato de cálcio para a formação da whitlockita magnésiana.

4.2.4. Análise de tamanho do Cristalito.

Foram realizados cálculos do tamanho do cristalito para os picos de maior intensidade dos biocimentos sintetizados a diferentes razões molares. O cálculo do tamanho do cristalito foi feito a partir da largura de pico a meia altura do pico de maior intensidade. Pode-se observar nos difratogramas expostos

nas Figuras 4.9, 4.10, 4.11, 4.12, 4.13 e 4.14, que os picos com maior intensidade encontram-se aproximadamente entre $29,35^\circ$ e $31,3^\circ$. A Figura 4.24 apresenta a ampliação do pico principal de cada composição.

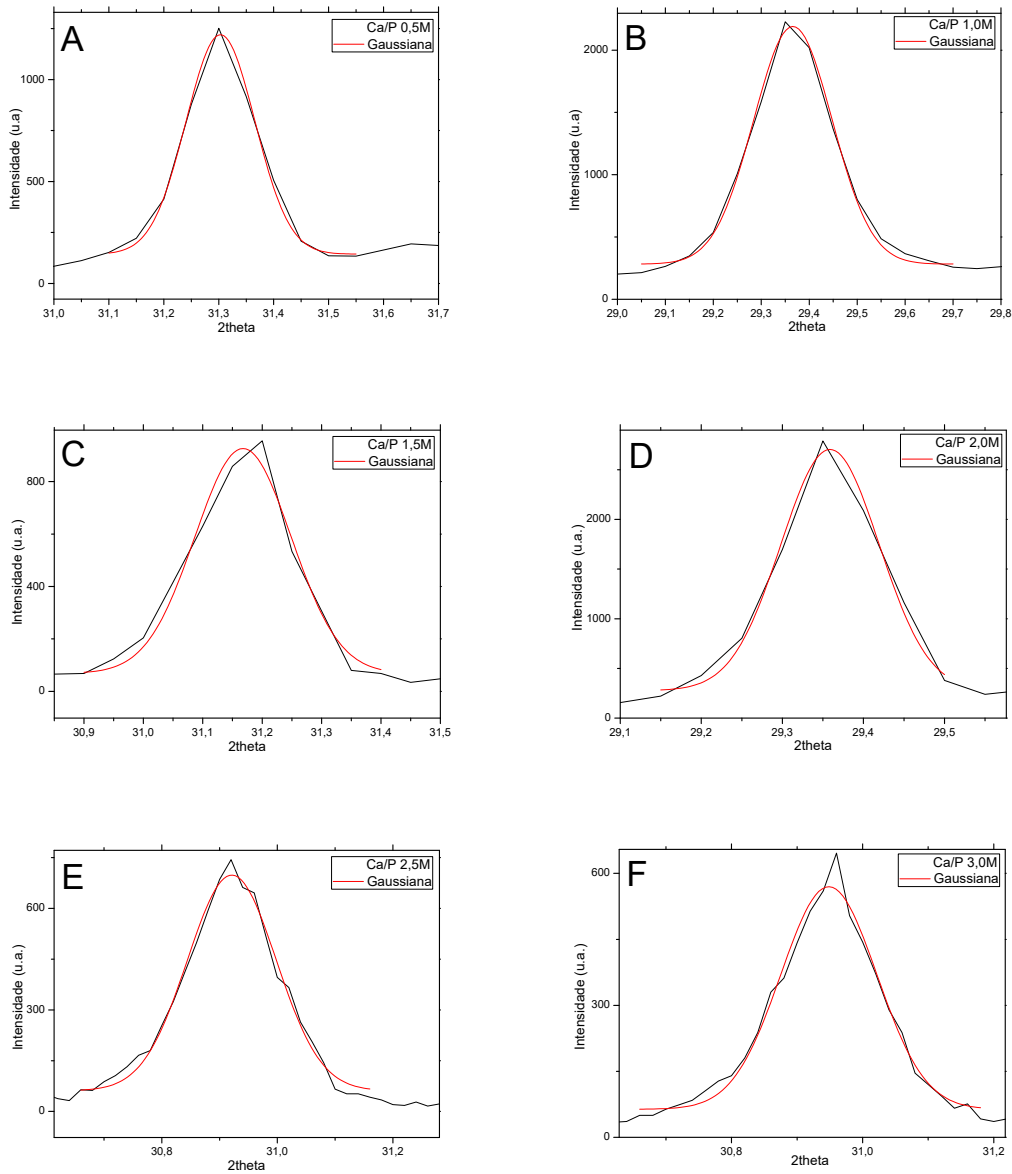


Figura 4.24 – Gaussianas geradas por software para os biocimentos a diferentes razões molares. a) Ca/P 0,5M; b) Ca/P 1,0M; c) Ca/P 1,5M; d) Ca/P 2,0M; e) Ca/P 2,5M; f) Ca/P 3,0M.

A Tabela 4.2 apresenta a posição, em graus e a intensidade, em ua de cada pico.

Tabela 4.2 – Posição e intensidade dos picos principais do DRX dos biocimentos sintetizados a diferentes razões molares.

Razão molar	Posição 2 θ	Intensidade
Ca/P 0,5M	31,3	1252
Ca/P 1,0M	29,35	2228
Ca/P 1,5M	31,2	956
Ca/P 2,0M	29,35	2790
Ca/P 2,5M	30,92	744
Ca/P 3,0M	30,96	646

Os dados obtidos através das curvas Gaussianas foram inseridos na equação 3.4 para então estimar o tamanho dos cristalitos. A Tabela 4.3 apresenta o tamanho dos cristalitos calculados para as diferentes concentrações molares.

Segundo Scardi et al., (2004) a diminuição do tamanho de cristalitos resulta em um aumento da largura máxima à meia altura indicado por (FWHM). Fato observado nos resultados, as amostras de razão molar Ca/P 1,0M e 1,5M apresentaram menores valores de cristalito: 42,56 nm e 43,16 nm respectivamente, logo seus valores de FWHM são os maiores dentre todas as composições, corroborando com os autores.

Tabela 4.3 – Cálculos realizados para estimar o tamanho do cristalito.

Razão Ca/P	Cos θ (Rad)	FWHM	Tamanho do Cristalito
0,5M	0,962927523	0,1475	55,94 nm
1,0M	0,967378383	0,1929	42,56 nm
1,5M	0,963162567	0,1911	43,16 nm
2,0M	0,967378383	0,1427	57,55 nm
2,5M	0,963816786	0,1809	45,56 nm
3,0M	0,963723678	0,1723	47,84 nm

Os biocimentos sintetizados apresentaram um tamanho de cristalito entre 42,56 nm e 57,55 nm, como mostra a coluna “Tamanho do Cristalito” da Tabela 4.3. Isto confirma que os tamanhos dos cristais dos biocimentos sintetizados são nanométricos, pois estão compreendidos dentro da faixa de tamanho entre 1 a 100 nm. Este resultado é muito importante, pois indica a

sintetização de nanopós de fosfatos de cálcio, particularmente de β -pirofosfato de cálcio e Whitlockita magnésiana. Além disso, sintetizar cristalitos na escala manométrica, com tamanho e composição controlada, que apresentam propriedades e funções únicas estão revolucionando o segmento de toda a fabricação de materiais segundo Roco *et al.*, (1999) e Dorozhkin, (2012).

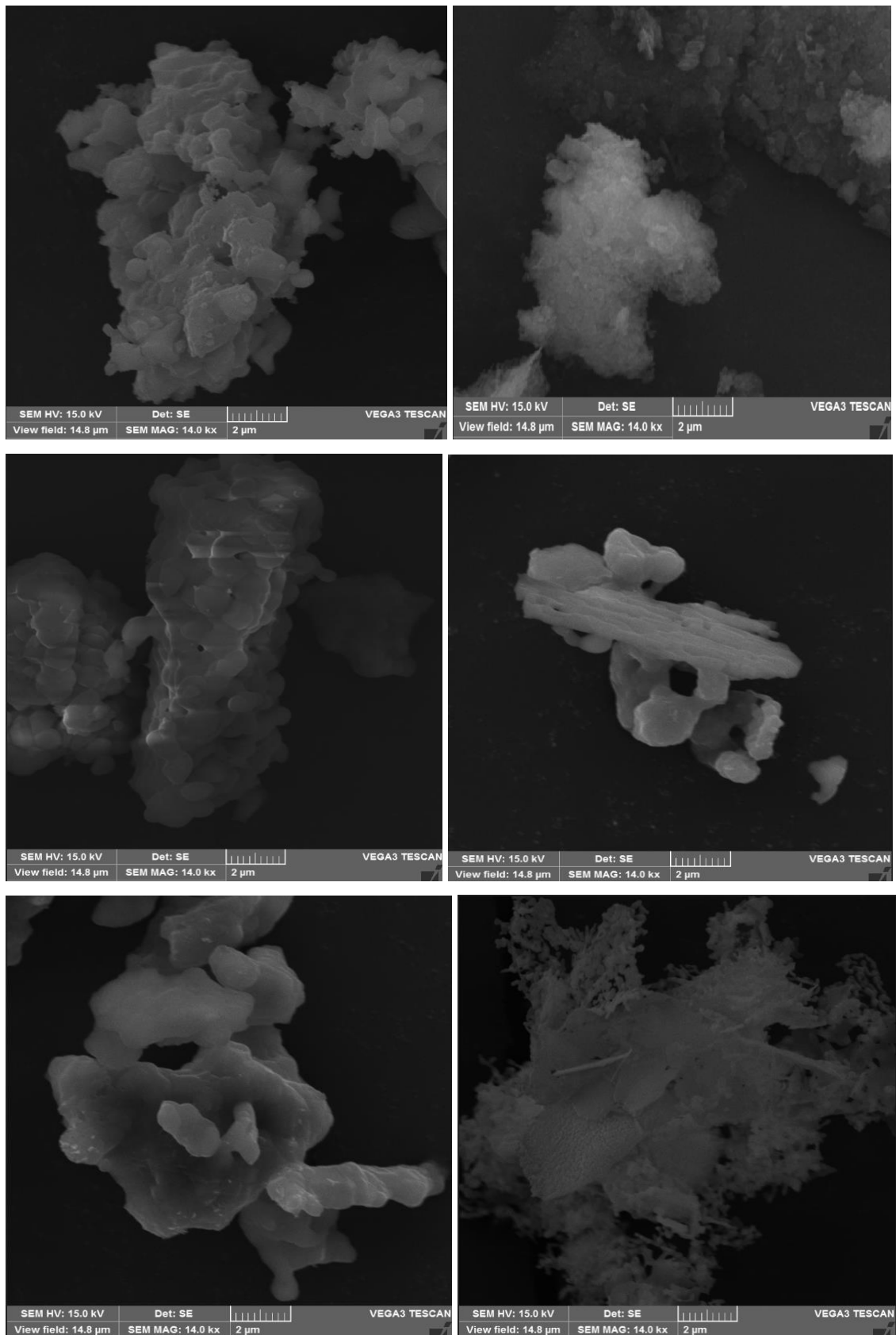
Dentre alguns benefícios que as nanoestruturas podem oferecer, incluem-se: materiais leves, resistentes, custos de produção reduzidos e a possibilidade de se desenvolver estruturas nunca antes observadas, inclui-se ai os biomateriais principalmente (Roco *et al.*, 2000).

4.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Os resultados do estudo de caracterização morfológica, obtido sobre o biocimento sintetizado podem ser observados nas micrografias representadas pela Figura 4.25.

As micrografias demonstraram que com diferentes razões molares dos biocimentos bifásicos sintetizados apresentaram grãos com morfologias significativamente diferentes. Para as composições de razão Ca/P 0,5M, 1,5M e 3,0M, observa-se que os grãos são formados por partículas que estão agrupadas em forma de aglomerados, isso sugere que os biocimentos possuem grãos nanométricos segundo Sader, (2010).

A caracterização morfológica revela também em suas micrografias, grãos com morfologias microporosas, formadas por pequenas partículas aglomeradas com formas equiaxiais (grãos de tamanhos iguais), conforme pode ser observado em todas as micrografias. A morfologia microporosa interconectada dos grãos favorece as propriedades de molhabilidade e capilaridade do biomaterial. Segundo alguns estudos isso pode contribuir nos processos de adesão e proliferação celular na superfície das nanopartículas e dos microporos, o que poderá auxiliar na reparação e reconstrução do tecido ósseo danificado, por isso a importância de se obter biocimentos com partículas manométricas (Santos, 2009; Souza, 2009, Camargo, 2012, Dorozhkin, 2017)



Figuras 4.25 - Micrografias obtidas por MEV dos biocimentos sintetizados, aumento de 14000x: a) Ca/P 0,5M; b) Ca/P 1,0M; c) Ca/P 1,5M; d) Ca/P 2,0M; e) Ca/P 2,5M e f) Ca/P 3,0M

Tendo como base os resultados e discussão da presente tese, pode-se afirmar as conclusões a seguir sobre a síntese de biocimento de fosfato de cálcio com resíduo de mármore.

Capítulo 5 - Conclusões e Sugestões

5.1. Conclusões.

Nesta tese de doutorado foi desenvolvido um estudo sobre a síntese e caracterização de biocimento de fosfato de cálcio usando resíduo de mármore. Este estudo permitiu obter as seguintes conclusões:

1. Os resultados experimentais indicaram que é possível a síntese de biocimento de fosfato de cálcio usando resíduo de mármore. Além disso, o reuso de resíduo de mármore em biocimentos pode ser uma alternativa tecnológica viável para o descarte final mais apropriado para este abundante resíduo sólido poluente.
2. O resíduo de mármore é quimicamente composto principalmente de óxido de cálcio (CaO) e óxido de magnésio e possui uma perda ao fogo de 36 %. Do ponto de vista mineralógico, é constituído principalmente de calcita (CaCO₃) e dolomita (CaMg(CO₃)₂). Do ponto de vista físico, o resíduo de mármore apresenta 95% de partículas com diâmetro entre $2 < x \leq 63 \mu\text{m}$.
3. O método de síntese via úmida através da dissolução/precipitação envolvendo fase sólido/líquido dos biocimentos com composição cálcio e fósforo em diferentes razões molares mostrou-se bastante eficiente.
4. Verificou-se que é possível a obtenção de biocimentos de fosfato de cálcio utilizando o resíduo de mármore, ácido nítrico fosfato dissódico.
5. Os biocimentos sintetizados nas seis razões molares 0,5M, 1,0M, 1,5M, 2,0M, 2,5M, 3,0M apresentaram duas fases de fosfatos de cálcio: a Whitlockita magnésiana e o β -pirofosfato de cálcio quando tratados termicamente a 900°C/2h. Vale ressaltar a importância de obtenção de biocimentos bifásicos, estes apresentam melhores propriedades em relação aos monofásicos.
6. As análises de difração de raios X confirmam a síntese das duas fases de fosfatos. O FTIR também confirmou os principais grupos funcionais presentes nos biocimentos. Além disso, foi comprovado pelo cálculo do tamanho de

cristalito que o biocimento sintetizado possui cristais nanoestruturado. Essa nanoestrutura beneficia a molhabilidade e a capilaridade, ainda contribui com o processo de adesão e proliferação celular na superfície dos grãos.

7. Os resultados das análises termogravimétricas indicaram que os biocimentos sintetizados quando aquecidos tem uma baixa perda de massa, o que acarreta uma grande estabilidade térmica quando submetido à temperatura corpórea.

8. Por fim conclui-se que o resíduo de mármore pode ser utilizado como fonte alternativa de cálcio para a síntese de biocimentos de fosfato de cálcio e que o magnésio presente no mármore foi incorporado às fases do biocimento gerando a Whitlockita magnésiana, mineral presente em diversos componentes biológicos.

5.2. Sugestões para trabalhos futuros.

1. Investigar outros resíduos sólidos industriais para fontes alternativas de cálcio na síntese de biocimentos.

2. Variar a temperatura de síntese para estudo de novas fases de fosfatos de cálcio.

3. Estudar a utilização de outros reagentes e/ou outros processos para a síntese de biocimentos.

Referências Bibliográficas

Abirochas (2017) Balanço das exportações, importações, produção e consumo interno brasileiro de rochas ornamentais em 2016. Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais. Disponível em:

http://www.abirochas.com.br/noticia.php?eve_id=3397. Acessado em 17/06/17.

Almeida, S. L. M. de., Pontes, I. F. (2001) Aproveitamento de rejeitos de pedreiras e finos de serrarias de rochas ornamentais brasileiras. In: I Simpósio Brasileiro de Rochas Ornamentais e II Seminário de Rochas Ornamentais do Nordeste, Bahia.p. 89-110.

Almeida, T. F. (2014) Reaproveitamento de resíduo de pó de mármore e chamote na produção de material cerâmico para isolamento térmica. Dissertação de Mestrado. Programa de Engenharia e Ciência dos Materiais – UENF 97p.

Alonso, L. M. (2011) Avaliação de cimentos ósseos de Fosfatos de Cálcio com adições de Aluminato e Silicato de Cálcio. Tese de Doutorado. PPG - Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – UFRGS. 155p.

Alves, H. L. R. (2005) Cimento de fosfato tricálcico: síntese e influência de aditivos na sua injetabilidade. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. PPG - Engenharia de Minas, Metalúrgica e Mateirias.

Aoki, H. (1988) *Transactions JWRI*, 17, 107p.

Arrivabene, D., Alves, G. F. (2008) Estudo da utilização de resíduo de mármore como dessulfurante de ferro gusa. Centro Federal de Educação Tecnológica do Espírito Santo, Vitória, 78p.

Associação Brasileira de Normas Técnicas - NBR 10004 (2004) - Resíduos Sólidos - Classificação. São Paulo (SP).

Balázsi, C., Kover, Z., Horváth, E., Németh, C., Kastovszky, Z., Krunczi, S., Wéber, F. (2007) Examination of calcium phosphate prepared from eggshell, *Materials Science Forum*, v. 537-538, p.105-112.

Bandyopadhyay, A., Bernard, S., Xue, W., Bose, S. (2006) Calcium Phosphate-based Resorbable Ceramics: Influence of MgO, ZnO and SiO₂ Dopants. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 89, n. 9, p. 2675-2688.

Barata, M. S., Angélica, R. S. (2012) Caracterização dos resíduos caulíníticos das indústrias de mineração de caulim da Amazônia como matéria-prima para produção de pozolanas de alta reatividade, *Cerâmica* 58, 36-42.

Barry, C., Norton, M. G. (2007) *Ceramics Materials – Science and Engineering*. 2^aed, New York, Springer p. 635-651.

Batista, M. G. (2004) Levantamento de seio maxilar com hidroxiapatita HAP-91®: Relato de três casos realizados e análise de avaliação. *Casuísticas e Estudos Científicos*. Belo Horizonte. JHS Laboratório. 1a. ed., p. 171-180.

Bellini, O. J. (2007) Síntese e Caracterização de uma Matriz Óssea de Fosfato de Cálcio e Nanocompósitos Fosfato de Cálcio/SiO_{2n} para Substituição e Regeneração Óssea." *Dissertação de mestrado - CCT/UDESC*, p. 101.

Bignon, L. (2002) Optimization de la structure poreuse d'implants en phosphate de calcium our application de comblement osseux et relargage in situ d'un principe actif." *Tese de doutorado, Institut National de Sciences Appliquées de Lyon*.

Black, J. (1992) *Biological performance of materials fundamentals of biocompatibility*. New York, NY: Marcel Dekker. P. 390.

Blakeslee, K. C., Condrate Sr., R. A. (1971) *Ceramic Materials*. Soc. 54, 559.

Boesel, L. F., Cachinho, S. C. P., Fernandes, M. H. V., Reis, R. L. (2007) The in vitro bioactivity of two novel hydrophilic, partially degradable bone cements. *Acta Biomaterialia* 3 p. 175–182.

Braga, F. S., Buzzi, D. C., Couto, M. C. L., Lange, L. C. (2010) Caracterização ambiental de lamas de beneficiamento de rochas ornamentais. *Eng Sanit Ambient.*, v. 15 (3), p. 237-244.

Brown, W. E., Chow, L. C. (1983) A new calcium phosphate setting cement. *Journal of Dental Research*, v. 62, p. 672.

Calmon, J. L., Tristão, F. A., Lordêllo, F. S. S., Silva, S. A. (1997) Aproveitamento do resíduo de corte de granito para a produção de argamassas de assentamento. In: II Simpósio Brasileiro de Tecnologia das argamassas, Anais. Salvador, BA: ANTAC.

Camargo, N. H. A., De Lima, S. A., Aguiar, J. F., Gemelli, E., Tomiyama, M. (2009) Synthesis and characterization of nanostructures calcium phosphates powders and calcium phosphates/ α - Al_2O_3 nanocomposites. *Journal of Advanced Materials*, vol 41, n° 3, 33-43.

Camargo, N. H. A.; De Lima, S. A.; Gemelli, E. (2010) Síntese e Caracterização de Pós Nanocompositos de Hidroxiapatita/ LiO_2N para Aplicações na Reconstituição Óssea.” 6° Congresso Latino Americano de Biomateriais e Órgãos Artificiais, Gramado, 2010.

Cavalcanti, D. J. H. (2006) Contribuição ao estudo de propriedades do concreto auto-adensável visando sua aplicação em elementos estruturais. Tese (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Alagoas. 141p.

Chang, B. S.; Lee, C. K.; Hong, K. S. (2000) Osteoconduction at porous hydroxyapatite with various pore configurations, *Biomaterials* 21. 1291–1298.

Cimdina, L. B., Borodajenko, N. (2012) Research of Calcium Phosphates Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology. Prof. Theophanides Theophile.

Çelik, M. Y., Sabah, E. (2008) Geological and technical characterization of Iscehisar (Afyon-Turkey) marble deposits and the impact of marble waste on environmental pollution. *Journal of Environmental Management* 87, 106–116.

Chang, Y. I., Chen, T. C. (2000) Functional and gel characteristics of liquid whole egg as affected by pH alteration. *Journal of Food Engineering*, 45, p. 237-241.

Collatto, D., Bergmann, C. P. (2009) Emprego de resíduo de celulose da indústria de papel como matéria prima para fabricação de material cerâmico. *Revista Cerâmica Industrial*, v. 13, n. 3, p. 30-35.

Conz, M. B., Campos, C. N., Serrão, S. D., Soares, G. A., Vidigal, G. M. (2010) Caracterização físicoquímica de 12 biomateriais utilizados como enxertos ósseos na Implantodontia”. *Revista Implantnews*.

Corrêa, P. (2013) Síntese e Caracterização de Nanocompósitos HA/Al₂O₃- α sol-gel para Aplicações na Reconstrução Óssea. 143 f. Dissertação – UDESC - SC. Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Corrêa, T. H. A. (2015) Obtenção de biocimento a base de fosfato de cálcio nanoestruturado a partir de casca de ovo galináceo. Dissertação (mestrado). Engenharia e Ciência dos Materiais – UENF/CCT. Campos dos Goytacazes.

Daculsi, G., Baroth, S., LeGeros, R. Z. (2010) 20 years of biphasic calcium phosphate bioceramics development and applications. Wiley-American Ceramic Society; p. 45–58.

Dalmônico, G. M. L., Silva, D. F., Passoni, L. S., Prandi, R., Camargo, N. H.A., Gemelli, E. (2012) Elaboração e caracterização de biomateriais

nanoestruturados de fosfato de cálcio granulados para aplicações odontológicas. COLAOB – Natal/RN.

Dana, J. D. (1970) Manual de Mineralogia, vols. 1 e 2, EDUSP, São Paulo.

De Jong, W. F. (1926) Rec. Trav. Chim., v. 45, p. 445.

De Oliveira, D. M. P. (2010) Síntese e Caracterização de pós de fosfato tricálcio- α e de hidroxiapatita: elaboração de bifásicos HA/TCP para aplicações como substituto ósseo. UDESC. 104p.

De Lima, S. A., Souza, J., Camargo, N., Pupio, F., Santos, R., Gemelli, E. (2008) Síntese e Caracterização de Pós Nanoestruturados de Hidroxiapatita. 5^o Congresso Latino Americano de órgãos artificiais e Biomateriais - COLAOB'2008, Ouro Preto - MG. v. 1. p. 1-6.

Desai, A. Y. (2007) Dissertação de Mestrado, University of Cambridge.

Destainville, A., Champion, E., Bernache-Assollante, D. (2003) Synthesis, characterization and thermal behaviour of apatite tricalcium phosphate. Materials Chemistry and Physics, n. 80 p. 269 – 277.

Dos Santos, L. A., Carroudeguas, R. G., Rogero, S. O., Higa, O. Z., Boschi, A. O., De Arruda, A. C. F. (2002) α - Tricalcium phosphate cement: "in vitro" cytotoxicity. Biomaterials, v. 23, p. 2035-2042.

Dreesman, H. (1894) Beitr. Klin. Chir. v9, p804.

Driessens, F. C. M., Van Loon, J. A., Van Sliedregt, A., Planell, J.A. (1998) Cytotoxicity testing of five calcium and one magnesium phosphate cement *in vitro*. Proceedings of the 11th European Conference on Biomaterials, p344-346.

Driessens, F. C. M., Boltong, M. G., Maeyer, R., Nies, B., Planell, J. A. (2002) The Ca/P range of nanoapatitic calcium phosphate cements. *Biomaterials*, v. 23, p. 4011-4017.

Dorozhkin, S. V. (2007). Calcium orthophosphates”, *J Mater Sci*, v. 42, pp. 1061-1095.

Dorozhkin, S. V. (2009). Calcium Orthophosphates in Nature. *Biology and Medicine Materials*.

Dorozhkin, S. V. (2011) Medical application of calcium orthophosphate bioceramics. *Bio* 1:1–51.

Dorozhkin, S. V. (2012) Biphasic, triphasic and multiphasic calcium orthophosphates. *Acta Biomaterialia*. N 8 p 963–977.

Dorozhkin, S. V. (2016) Multiphasic calcium orthophosphate (CaPO₄) bioceramics and their biomedical applications. *Ceramics International*. N 42 p 6529–6554.

Elliot, C. (1994) *Structure and Chemistry of the Apatites and other Calcium Orthophosphates: Studies in Inorganic Chemistry* 18, Elsevier Science.

Felipe-Sesé, M., Eliche-Quesada, D., Corpas-Iglesias, F.A. (2011) The use of solid residues derived from different industrial activities to obtain calcium silicates for use as insulating construction materials, *Ceramics International*.

Ferreira, M. L. S. (2000) Proposta de um sistema alternativo de coleta seletiva de resíduos sólidos domiciliares, executada por catadores (carrinheiros) na cidade de Cianorte/PR. Tese Engenharia de Produção). Florianópolis. UFSC.

Figueiredo, M., Henriques, J., Martins, G., Guerra, F., Judas, F., Figueiredo, H. (2009) Physicochemical Characterization of Biomaterials Commonly Used in

Dentistry as Bone Substitutes—Comparison with Human Bone”. Wiley InterScience.

Flohr, L., Brentano, D. M.; PINTO, C. R. S. C.; MACHADO V. G.; MATIAS, W. G. Classificação de resíduos sólidos industriais com base em testes ecotoxicológicos utilizando *Daphnia magna*: uma alternativa. Biotemas, 2005.

Frascá, M. H. B. O. (2003) Estudos experimentais de alteração acelerada em rochas graníticas para revestimento. Tese (Doutorado). Instituto de Geociência da Universidade de São Paulo. Programa de Pós Graduação em Recursos Naturais e Hidrogeologia. São Paulo.

Guastaldi, A. C., Aparecida, A. H. (2010) Fosfatos de cálcio de interesse biológico: importância como biomateriais, propriedades e métodos de obtenção de revestimentos. Química. Nova, vol.33, n.6, pp. 1352-1358.

Gunasekaran, S., Anbalagan, G. (2007) Thermal decomposition of natural dolomite. n. August.

Giaconi, W. J. (1998) Perfil atual da indústria de rochas ornamentais no município de Cachoeiro de Cachoeiro de Itapemirim/ES. Dissertação (mestrado). Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 85f.

Gilapa, C. L. (2001) Elaboração e caracterização de um material biocerâmico à matriz de fosfato de cálcio produzido a partir de pó biocerâmico reciclado. Dissertação de Mestrado/UDESC – Joinville 96p.

Ginebra, M.P.; Espanol, M.; Montufar, E.B.; Perez, R.A.; Mestres, G. (2010) New processing approaches in calcium phosphate cements and their applications in regenerative medicine. Acta Biomaterialia, v. 6, p. 2863-2873.

Gobbo, L. A., Mello, I. S. C., Queiroz, F. C., Frascá, M. H. B. O. (2004) Aproveitamento de Resíduos Industriais. A cadeia Produtiva de Rochas Ornamentais e para Revestimentos no Estado de São Paulo. IPT, São Paulo, Publicação 2995, p. 129-152, 2004.

Gomes, P. C., Lameiras, R. M., Rocha, S. R. A. G. (2004) Obtenção de materiais à base de cimento com resíduo do estado de Alagoas: um caminho para o desenvolvimento sustentável da construção. FAPEAL - Alagoas.

Gomes, L. C., Di Lello, B. C., Campos, J. B., Sampaio, M. (2012) Síntese e caracterização de fosfatos de cálcio a partir da casca de ovo de galinha. *Cerâmica*. Vol.58, n.348, p. 448-452.

Hench, L. L. (1991) Bioceramics: from concept to clinic. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 74, n. 7, p. 1487-1510.

Hench, L. L. (1998) Bioceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 81, n.7, p. 1705-1728.

Hench, L. L., Bircher, J. T., Luettich, R. A. (2000) A portable retractable ADCP boom-mount for small boats. *Estuaries*, 23 (3): 392-399.

International standard: Biological Evaluation of Medical Devices (1992) Part 5: Tests for Cytotoxicity: in vitro methods. ISO 10993-5.

Jia, J. et. al., (2010) Development of magnesium calcium phosphate biocement for bone regeneration. *Journal of the Real Society Interface* 7, p. 1171–1180.

Jun, Y., Kin, W. H., Kweon, OH-K., Hong, S. H. (2003) The fabrication and biochemical evaluation of alumina reinforced calcium phosphate porous implants". *Biomaterials*, v.24, p.3731-3739.

Khairoun, I., Driessens, F. C. M., Boltong, M. G., Planell, J. A., Wenz, R. (1999) Addition of cohesion promoters to calcium phosphate cements. *Biomaterials*, v. 20, n.04, p. 393-398.

Karvat, F., Camargo, N. H. A., Soares, C., Bellini, O. J., Silva, R. F., Tomiyama, M., Folgueiras, , M. V. E., Gemelli, E. (2004) Elaboração e caracterização de um biomaterial compósito á partir de uma matriz fosfato de cálcio/Al₂O₃-a para aplicação como implante e restituição óssea” – SULMAT.

-
- Kawachi, E. Y., Bertran, C. A., Reis, R. R., Alves, O. L. (2000) Biocerâmicas: Tendências e perspectivas de uma área interdisciplinar". *Química Nova*, v. 23, n. 4, p. 518- 522.
- Kim, H. D., Jang, H. L., Ahn, Hyo-Y., Lee, H. K., Park, J., Lee, E. (2017) Biomimetic whitlockite inorganic nanoparticles-mediated in situ remodeling and rapid bone regeneration. *Biomaterials* n 112 p 31-43.
- Kim, D. W.; An, J. S.; Choc, I. S. (2018) Effects of Mg and Sr co-addition on the densification and biocompatible properties of calcium pyrophosphate. *Ceramics International* N 44 p 9689-9695.
- Kingery, W. D., Bowen, H. K., Uhlmann, D. R. (1976) *Introduction to ceramics*. 2ªEd. Nova Iorque. J. Wiley and Sons.
- Kwon, S., Jun, Y., Hong, S., Kim, H. (2003) Synthesis and dissolution behavior of α -TCP and HA/ α -TCP composite powders. *Journal of the European Ceramic Society*, 23 p1039–1045.
- Kothapalli, C., Wei, M., Vasiliev, A., Shaw, M. T. (2004) Influence of temperature and concentration on the sintering behavior and mechanical properties of hydroxiapatite." *Acta Materialia*, 52, p5655 – 5663.
- Kumta, P. N., Sfeir, C., Lee, D. H., Olton, D., Choi, D. (2005) Nanostructured calcium phosphates for biomedical applications: novel synthesis and characterization. *Acta Biomaterialia*, n1, p65- 83.
- Kundu, B., Sounfrapandian, C., Sen, P. S. (2010) Development of porous HAp and TCP scaffolds by starch consolidation with foaming method and drug-chitosan bilayered scaffold based drug delivery system. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2(11), p2955-2969.
- Landi, E., Logroscino, G., Proietti, L. (2008) Biomimetic MgSubstituted hydroxyapatite: from synthesis to in vivo behavior. *J Mater Sci:Mater Med*, v.19, p239-247.

Legeros, R. Z. (1991) Calcium Phosphate in Oral Biology and Medicine. Monografia em Ciência Oral . Editada por Howard M. Myers, São Francisco, Califórnia.

Legeros, R. Z., Chohayeb, A., Shulman, A. (1982) Apatitic calcium phosphates: possible dental restorative materials. *Journal of Dental Research*, v. 61, 343.

Lin, F. H., Liaw, J. R., Hon, M. H. et al. (1995) The effects of $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ addition on the mechanical properties of sintered $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ bioceramic, *Mater. Chem. Phys.* 41 110–116.

Lin, F. H., Liao, C. J., Chen, K. S., et al. (1997) Degradation behaviour of a new bioceramic: $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ with addition of $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. *Biomaterials* 18 915–921.

Lin, F. H., Liao, C., Chen, K., Sun, J., Lin, C. (2001) Petal like apatite formed on the surface of tricalcium phosphate ceramic after soaking in distilled water. *Biomaterials*, v22, p2981-2992.

Liu, H., Shao, H., Chen, F., Zheng, H. (2003) Effects of the granularity of raw materials on the hydration and hardening process of calcium phosphate cement. *Biomaterials*, v24, p4103-4113.

Lopes, M. A. (1999) Glass reinforced hydroxyapatite composites: structure, physico chemical characterization and biological performance. PhD Thesis. FEUP.

Lowenstam, H. A., Weiner, S. (1989) *On biomineralization*. New York: Oxford University Press; p324.

Maia, M. P., Lacerda, E. S. (2000) *Tecnologias Limpas e competitividade: desafios da indústria baiana de rochas ornamentais*. Monografia. Escola Politécnica Bahia.

Manhães, J. P. V. T., Holanda, J. N. F. (2008) Caracterização e classificação de resíduo sólido pó de rocha granítica gerado na indústria de rochas ornamentais. *Química Nova*. v31, p1301-1304.

Mann, S. (1996) *Biomimetic materials chemistry*. Weinheim, Germany: VCH; p400.

Marchi, J., Dantas, A. C. S., Greil, P., Bressiani, J. C., Bressiani, A. H. A.; Muller, F. A. (2007) Influence of Mg-substitution on the physicochemical properties of calcium phosphate powders. *Materials Research Bulletin*, 42 p. 1040–1050.

Marti, A. (2000) Inert bioceramics (Al_2O_3 , ZrO_2) for medical application. *Injury* n31 p33-36.

Meejoo, S., Maneeprakorn, W., Winotai, P. (2006) Phase and thermal stability of nanocrystalline hydroxyapatite prepared via microwave heating. *Thermochimica Acta*, n447. p115-120.

Mello, I. S. C., Cuchierato, G., Motta, J. F. M., Consoni, A. J., Reis, F. A. G. V., Muniz, J. M. C. (2006) Aproveitamento dos resíduos sólidos das serrarias de rochas ornamentais e para revestimento. Estudo de caso: Emigran Pisos e Revestimentos em granitos. IPT. São Paulo.

Mir, M. *et. al.*, (2012) XRD, AFM, IR and TGA Study of Nanostructured Hydroxyapatite. *Materials Research*. 15(4). p622-627.

Montani, C. (2013) *Marble and stones in the world: XXIV Report*. Carrara: Aldus.

Murugan, R., Ramakrishna, S. (2004) *Nanostructured biomaterials*. Encyclopedia of an science and nanotechnology, California American Scientific Publishers v7, p595–613.

Nunes, R. L. S., Ferreira, H. S., Neves, G. A., Ferreira, H. C. (2002) Reciclagem de resíduos de granito para uso na indústria de revestimentos cerâmicos. 46º CBC. São Paulo.

Oliveira, D. M. P. (2010) Síntese e caracterização de pós de fosfato tricálcio- β e de hidroxiapatita: elaboração de bifásicos HA/TCP- β para aplicações como substituto ósseo. Dissertação de Mestrado. UDESC. PPG- CEM.

Orefice, R. L., Pereira, M. D. M., Mansur, H. S. (2006) Biomateriais: Fundamentos e Aplicações. Rio de Janeiro. Cultura Média.

Park, J. B. (1980) *Biomaterials: an introduction*; Plenum Press, New York.

Passoni, L. S., Camargo, N. H. A., Dalmônico, G. M. L., Bornatto, P., Gemelli, E. (2011) Elaboration and Characterization of a Hydroxyapatite Matrix and Nanocomposites Hydroxyapatite/SiO_{2n}. PTECH, Florianópolis, p1-6.

Pereira, C. L., Sallum, E. A., Nociti, F. H., Moreira, R. W. F. (2009) The effect of lowintensity laser therapy on bone healing around titanium implants: A histometric study in rabbits. *Journal Oral Maxillofac Implants*. v.4, p47-51.

Petto de Souza, J. C. (2009) Estudo e caracterização de Pós Nanoestruturados de Fosfatos de Cálcio e Nanocompósitos de Fosfatos de Cálcio/Al₂O_{3- α} Sol – Gel para aplicações Biomédicas. Joinville, CCT/UDESC.

Pontes, I. F., Stellin, A. (2005) Valorização de Resíduos de Serrarias de Mármore e Granito e sua Aplicação na Construção Civil. CETEM, V Simpósio de Rochas Ornamentais, Natal.

Pontes, I. F., Vidal, F. W. H. (2005) Valorização de resíduos de serrarias de mármore e granito e sua aplicação na construção civil. Rio de Janeiro: CETEM.

Raymay, H. R. R., Zhang, M. (2004) Biphasic calcium phosphate nanocomposite porous scaffolds for load-bearing bone tissue engineering. *Biomaterials*, v25, n21, p5171-5180.

Raynaud, S., Champion, E., Bernache-Assollant, D., Thomas, P. (2002) Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio and synthesis, characterization thermal stability of powders. *Biomaterials*, v23, p1005-1072.

Reis, A. S., Tristão, F. A. (2010) Análise de argamassas com resíduo de corte de rochas ornamentais.

Rey, C., Combes, C., Drouet, C., Sfihi, H., Baroug, A. (2007) *Mater. Sci. Eng. C27*, 198.

Ribeiro, M. C. C. (1994) Dissolução de Hidroxiapatita em Presença de Cátions Metálicos. Dissertação de Mestrado em Engenharia Biomédica, Universidade do Porto, Porto/PT.

Ribeiro, C., Rigo, E. C. S., Sepulveda, P., Bressiani, J. C., Bressiani, A. H. A. (2004) Formation of calcium phosphate layer on ceramics with different reactivities. *Materials science and Engineering C*, v24, p631-636.

Ribeiro, C. E. G. (2015) Desenvolvimento de um mármore artificial alternativo com resíduo da indústria de mármore e matriz de poliéster insaturado. Tese de Doutorado LAMAV/UENF. 109 fls.

Ring, M. E. (1995) A thousand years of dental implants: A definitive history – Part 1. *Compend Contin Educ Dent*; 16: 1060-1069.

Roco, M. C., Williams, R. S., Alivisatos, P. (1999) Nanotechnology research direction. IWGN Workshop Report. WTEC.

Roco, M. C., Williams, R. S., Alivisatos, P. (2000) National technology Initiative and its implementations Plan. NSTC, p21.

Rogero, S. O., Higa, O. Z., Saiki, M., Corrêa, O. V., Costa, I. (2000) Toxicology in Vitro, v14, n6, p497-504.

Saboya Jr., F., Xavier, G. C., Alexandre, J. (2007) The use of the powder marble by product to enhance the properties of brick ceramic, *Construction and Building Materials*, v21, p1950-1960.

Safronova, T. V.; Putlyayev, V. I.; Kurbaatova, S. A. (2015) Properties of amorphous calcium pyrophosphate powder synthesized via ion exchange for the preparation of bioceramics, *Inorg. Mater.* 51 (2015) 1177–1184.

Santos, P. S. (1989) Tecnologia das Argilas Vol 2. Editora Edgard Blucher. 1989.

Santos, S. R. A., Rossi, A. M., Andrade, Z. R., Prado da Silva, M. H. (2007) In vitro Evaluation of Porous Biphasic Scaffolds, *Key Engineering Materials*, v330-332, p935-937.

Santos, R. B. M. (2009) Síntese e caracterização de pós nanoestruturados de fosfatos de cálcio e nanocompósitos hidroxiapatita/sílica-gel. Dissertação de mestrado, CCT/UEDESC – Joinville, p95.

Scardi, P., Mittemeijer, E. J. (2004) Diffraction analysis of materials microstructure. Springer- verlag, Berlin.

Schnitzler, E., Costa, W., Filho, M. A. C., Ionashiro, M. (2000) Proposta de análise de calcários da região de Ponta Grossa por Termogravimetria (TG), comparadas com as titulações complexométricas clássicas. Publicatio UEPG.

Segadães, A. M. (2006) Use of phase diagrams to guide ceramic production from wastes.” *Advances in Applied Ceramics*, v.105, 46-54.

SETEC (2007) Secretaria de Educação Profissional e Tecnológica. Rochas Ornamentais – Ornamental rocks. Ministério da Educação. Brasília – DF. P28.

Shahraki, B. K., Mehrabi, B., Dabiri, R. (2009) Thermal behavior of Zefreh dolomite mine (Central Iran). *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, v45, n1, p35–44.

Silva, O. G. (2006) Síntese e caracterização de híbridos inorgânicos-orgânicos formados a partir de reações de sinalização da hidroxiapatita e monetita. Dissertação (Mestrado em Química), CCT/UFPA/João Pessoa.

Silva, R. F. (2007) Estudo de Caracterização de Pós Nanoestruturados de Fosfato de Cálcio e Nanocompósitos Fosfato de cálcio/SiO_{2n} para Aplicações Biomédicas. Dissertação de mestrado - UDESC/Joinville, p. 96.

Silva, D. F. (2012) Síntese e Caracterização de Biomateriais de Fosfatos de Cálcio a Partir de Conchas Calcárias Fossilizadas. Dissertação. Engenharia de Materiais UDESC/CCT. Joinville, 126 f.

Souza, J. C. P. (2010) Estudo e Caracterização de pós nanoestruturados de fosfato de cálcio e nanocompósitos de fosfato de cálcio/Al₂O₃ sol-gel para aplicações biomédicas.” Dissertação de Mestrado. UDESC. Joinville, SC.

Soares, C., Camargo, N. H. A., Gemelli, E. (2006) Síntese e Caracterização de Biocimentos Nanoestruturados para Aplicações Cirúrgicas Ortopédicas-Odontológicas. In: 50º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Blumenau. 50º Congresso Brasileiro de Cerâmica, v1, p1-14.

Sykaras, N., Lacopino, A. M., Marker, V. A., Triplett, R. G., Woody, R. D. (2000) Implant materials, designs and surface topographies: their effect on osseo integration. A literature review. *Journal Oral Maxillofac Implants*; 15: 675-690.

Tadic, D., Epple, M. (2004) A thorough physicochemical characterisation of 14 calcium phosphate-based bone substitution materials in comparison to natural bone. *Biomaterials*; 25: 987-994.

Tangboriboon, N., Kunanuruksapong, R., Sirivat, A. (2012) Preparation and properties of calcium oxide from eggshells via calcination. *Materials Science-Poland*, v30, n4, p313–322.

Villaschi, A. F., Sabadini, M. S. (2000) Arranjo Produtivo de Rochas Ornamentais (mármore e granito) no Estado do Espírito Santo. *Estudos Empíricos – Nota Técnica 15. IE/UFRJ*.

Volkmer, T. M. (2006) Obtenção e caracterização de hidroxiapatita porosa pelo método gel casting de espumas para uso como implantes. *Dissertação de Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, UFRGS*.

Wang, X., Yinong, Y., He, B. (2001) Structural characterization of phosphorylated chitosan and their applications as effective additives of calcium phosphate cements. *Biomaterials*, v. 22, p. 2247-2255.

Williams, A. M. (1991) Segunda Conferência de consensus sobre definições em Biomateriais. Chester

Wopenka, B., Pasteris, J. D. (2005) A mineralogical perspective on the apatite in boné. *Materials Science and Engineering C*, v.25, pp.131-143.

Yang, X., Wang, Z. (1998) Synthesis of biphasic ceramics of hydroxyapatite and β -tricalcium phosphate with controlled phase content and porosity, *J. Mater. Chem.* 8 2233–2237.

Yamamoto, H., Niwa, S., Hori, M., Hattori, T., Sawai, K. (1998) Mechanical strength of calcium phosphate cement in vivo and in vitro. *Biomaterials*, v19, p1587-1591.

Yuasa, T., Miyamoto, Y., Ishikawa, K., Takechi, M., Momota, Y., Tatehara, S., Nagayama, M. (2004) Effects of cements on proliferation and differentiation of human osteoblasts in vitro. *Biomaterials*, v. 25, p. 1159-1166.

Zavaglia, C. A. (2003) Curso de introdução à Cerâmicas. Apostila de biocerâmicas - Faculdade de Engenharia Mecânica, Unicamp, Campinas.

Zhao, S. F., Jiang, Q. H., Peel, S. Effects of magnesium – substituted nanohydroxyapatite coating on implant osseointegration. Clin Oral Implants Res, v. 6, pp. 1-8.