

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

CRISTIANE CAPANEMA SILVA DUARTE

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CIMENTO ALUMINOSO DE CÁLCIO
PARA FINS BIOMÉDICOS

BELO HORIZONTE

2017

CRISTIANE CAPANEMA SILVA DUARTE

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CIMENTO ALUMINOSO DE CÁLCIO
PARA FINS BIOMÉDICOS**

Trabalho de conclusão de curso apresentado no Curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais com requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientadora: Luciana Boaventura Palhares

Belo Horizonte

2017

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Maria Augusta e Geraldo pelo apoio, dedicação e por me ensinarem a sempre lutar pelos meus objetivos.

Ao meu namorado, Márcio, que esteve sempre ao meu lado, me apoiando e dando forças em todos os momentos.

À minha irmã Patrícia, pela amizade e bons conselhos.

À Professora Luciana Boaventura, pela orientação e dedicação no desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos e colegas pela sincera amizade, apoio e momentos de descontração.

À esta instituição pelo ambiente oferecido aos seus alunos e os profissionais qualificados que disponibiliza para nos ensinar.

RESUMO

Os biomateriais vêm sendo utilizados cada vez mais na odontologia, visando uma melhoria da qualidade de vida, do padrão estético e da saúde da população em geral. Recentemente, o cimento de aluminato de cálcio ganhou grande enfoque nas pesquisas em razão à suas boas propriedades, visto suas vantagens em relação aos materiais que são utilizados atualmente, como PMMA e MTA. Neste trabalho foi proposto uma rota de produção de cimento de aluminato de cálcio, a partir dos reagentes Ca(OH)_2 e Al_2O_3 . Esta rota trata-se da reação por estado sólido. Após realização da rota, o produto obtido foi caracterizado por difração de raios X e por microscopia eletrônica de varredura, para garantir a identificação das fases produzidas e suas características. O resultado do produto final obtido foi esperado. Houve produção do cimento de aluminato de cálcio, como proposto. A partir da caracterização, foi identificado a formação de três fases: CA, C_3A e C_{12}A_7 . O produto obtido possui alto grau de pureza.

PALAVRAS-CHAVE: cimento de aluminato de cálcio, reação por estado sólido.

ABSTRACT

Biomaterials have been increasingly used in dentistry, aimed at improving the quality of life, the aesthetic standard and the health of the general population. Recently, calcium aluminate cement has gained wide focus in research because of its good properties, given its advantages over materials currently used such as PMMA and MTA. In this work, a calcium aluminate cement production route was proposed from the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and Al_2O_3 reagents. This route is the solid state reaction. After the route was carried out, the obtained product was characterized by X-ray diffraction and by scanning electron microscopy, to guarantee the identification of the phases produced and their characteristics. The result of the final product obtained was expected. There was production of calcium aluminate cement, as proposed. From the characterization, the formation of three phases was identified: CA, C3A and C12A7. The product obtained is of high purity.

KEY WORDS: calcium aluminate cement, solid state reaction.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

°C/min – Graus Celsius por minuto

BET - Brunauer, Emmett, Teller

CAC - Cimento de aluminato de cálcio

DEMAT - Departamento de Engenharia de Materiais

DRX - Difração de raios X

EDS - Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MMA - Metilmetacrilato

MTA - Agregado de Trióxido Mineral

OMS - Organização Mundial da Saúde

PCE - Polycarboxylate ethers

PMMA - Polimetilmetacrilato

Rpm – Rotações por minuto

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de fases para o sistema binário CaO-Al ₂ O ₃	23
Figura 2 - Fluxograma do processamento realizado.....	32
Figura 3 - Fluxograma das etapas de caracterização das matérias primas utilizadas.	33
Figura 4 - Fluxograma das etapas de caracterização do produto final obtido.	33
Figura 5 - Difratoograma da amostra de alumina como recebida.....	36
Figura 6 - Difratoograma da amostra do hidróxido de cálcio como recebido.....	37
Figura 7 - Análise Granulométrica do Al ₂ O ₃	38
Figura 8 - Granulométrica do Ca(OH) ₂	39
Figura 9 - Difratoograma da mistura entre as duas matéria primas.	41
Figura 10 - Difratoograma da mistura Al ₂ O ₃ -Ca(OH) ₂ após queima.....	42
Figura 11 - Difratoograma de raios X do CA após sinterização.	43
Figura 12 - Difratoograma de raios X do CA após sinterização.	43
Figura 13 - MEV da superfície do cimento com ampliação de 70x.	45
Figura 14 - MEV da superfície do cimento com ampliação de 1000x.....	46
Figura 15 - Análise EDS realizada em área selecionada.....	47
Figura 16 - Análise pontual de EDS.....	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Cerâmicas usadas em aplicações	16
Tabela 2 - Propriedades Mecânicas dos Biomateriais Cerâmicos	17
Tabela 3 - Utilização das cerâmicas em biomateriais.....	18
Tabela 4 - Composição química e mineralógica de três tipos de CAC.....	21
Tabela 5 - Reatividade de algumas fases do cimento aluminoso	24
Tabela 6 - Propriedades dos minerais constituintes do CAC	24
Tabela 7 - Reações de hidratação a partir da fase CA.....	25
Tabela 8 - Resultado da Área Superficial da Amostra de Al ₂ O ₃	39
Tabela 9 - Resultado da Área Superficial da Amostra de Ca(OH) ₂	40
Tabela 10 - Composição da Amostra Al ₂ O ₃	40
Tabela 11 - Composição da Amostra Ca(OH) ₂	41

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2.OBJETIVO	13
2.1 Objetivo Geral	13
2.2 Objetivos Específicos	13
3.FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	14
3.1 Biomateriais	14
3.1.1 Biocompatibilidade	14
3.1.2 Cenário Atual e Perspectivas.....	15
3.2 Biocerâmicas	16
3.2.1 Classificação	16
3.2.2 Propriedades e Aplicações	17
3.3 Biomateriais Atualmente Aplicados para Fins Odontológicos e Ortopédicos.....	19
3.3.1 MTA (mineral trioxide aggregate)	19
3.3.2 PMMA poli (metilmetacrilato).....	20
3.4 Cimentos Aluminosos.....	21
3.4.1 Fases dos Cimentos Aluminosos.....	21
3.4.1 Cimento de Aluminato de Cálcio Hidratado.....	26
3.5 Proposta de Síntese do Cimento de Aluminato de Cálcio	27
3.5.1 Fonte de Cálcio	27
3.5.2 Rotas de Produção e Caracterização	28
3.5.3 Aditivos Que Podem Ser Incorporados.....	30
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
4.1 Matérias Primas e Caracterização	33
4.2 Preparação das Misturas dos Pós de Hidróxido de Cálcio e Alumina.....	34
4.3 Processamento do Cimento Aluminoso.....	34
4.4 Sinterização	34
4.5 Caracterização do Produto Obtido Após Processamento.....	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1 Matérias Primas	36
5.2 Fases Obtidas.....	41
5.2.1 Caracterização por DRX.....	41
5.2.2 Caracterização por MEV	44

6. CONCLUSÃO.....	51
REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	52

1. INTRODUÇÃO

O mercado global de biomaterial está crescendo a uma taxa significativa, devido ao aumento do investimento em qualidade de vida, à crescente população na terceira idade e ao aumento da incidência de doenças (P&S MARKET RESEARCH, 2016). De acordo com o relatório da Organização Mundial da Saúde (OMS), a expectativa de vida aumentou cinco anos entre 2000 e 2015, o crescimento mais rápido desde os anos 1960 (CAZARRÉ, 2016).

O avanço tecnológico na área de biomateriais, a demanda crescente de dispositivos implantáveis, e a exigência em melhor qualidade de vida também estão impulsionando o crescimento do mercado global de biomaterial que foi avaliado em US\$ 62 068 milhões em 2015 e espera-se crescer a uma taxa anual média de 16,1% durante 2016-2022 (P&S MARKET RESEARCH, 2016).

No atual mundo globalizado, as descobertas científicas são rapidamente introduzidas e absorvidas pela prática clínica. Na odontologia, novos produtos são lançados diariamente, grande parte corresponde a materiais empregados pelo cirurgião dentista. Esses produtos são usados em contato direto com tecidos vivos, como a dentina, a polpa, osso alveolar e tecido periodontal, algumas vezes permanecendo em sua intimidade por prolongados períodos (JÚNIOR; GARRAFA, 2007).

As biocerâmicas possuem características as quais propiciam sua utilização em substituição ao tecido ósseo uma vez que são estruturalmente semelhantes ao componente inorgânico do osso, são biocompatíveis, osteocondutivas, e principalmente, não possuem proteínas em sua composição, o que diminui o risco de rejeição pelo organismo. Além disso, possuem alto tempo de degradação in vivo, permitindo a remodelação óssea no sítio do implante (OLIVEIRA, 2015).

O material de maior destaque atualmente é o MTA (Agregado de Trióxido Mineral) e foi apresentado com a finalidade de ser utilizado como um novo material reparador. Apesar de suas grandes vantagens de aplicação, este cimento ainda apresenta dificuldades para manipulação e inserção à cavidade retrógrada, além de apresentar tempo de pega muito longo, baixa resistência a compressão e custo elevado. Outro biomaterial de destaque é o cimento ósseo, polimetilmetacrilato (PMMA). Atualmente, todos os cimentos ósseos no mercado são baseados quimicamente na mesma substância, o metilmetacrilato (MMA), um éster do ácido

metacrílico. O PMMA pode servir como um espaçador, como um veículo de liberação de antibióticos e também pode ser colocado para eliminar o espaço morto (POMPEU *et al.*, 2013).

Em virtude dos fatores negativos relacionados aos biomateriais citados, no momento há uma busca contínua para o desenvolvimento de um material que se aproxime ao máximo de todas as propriedades almejadas à finalidade. Estudos recentes atestaram um grande potencial ao cimento de aluminato de cálcio (CAC) em prevenir a microinfiltração de bactéria e propiciar a biocompatibilidade. Além disso, cimentos aluminosos possuem composição e coeficiente de expansão bastante semelhantes ao do dente e osso humano. Desta forma, atualmente o CAC é um biomaterial bastante promissor e, por meio de novos estudos, espera-se aperfeiçoar e expandir seu uso como um material reparador no campo da endodontia (LUZ; BORBA; PANDOLFELLI, 2014).

2.OBJETIVO

2.1 Objetivo Geral

Produzir e caracterizar um material de cimento aluminoso de cálcio, visando aplicação na odontologia.

2.2 Objetivos Específicos

- Estabelecer as rotas para obtenção das fases isoladas do cimento aluminoso;
- Caracterizar as fases obtidas a partir dos métodos de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura.

3.FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Biomateriais

A Conferência de Consenso sobre as aplicações clínicas de Biomateriais, realizada em 1982, definiu um biomaterial como qualquer substância (que não seja uma droga) ou a combinação de substâncias sintéticas ou de origem natural, que pode ser usado para qualquer período de tempo, como um todo ou como parte de um sistema que trata, aumenta ou substitui qualquer tecido, órgão ou função do corpo (NATIONAL INSTITUTES OF HEALTH CONSENSUS DEVELOPMENT CONFERENCE STATEMENT, 1982).

Antigamente, biomateriais eram usados para substituir órgãos feridos e afetados, mas a utilização de materiais naturais apresentavam muitos problemas de integração. A fim de projetar o material ideal aceito pelo corpo humano, as pesquisas cresceram rapidamente neste âmbito (LOTFI; NEJIB; NACEUR, 2013).

Os biomateriais tiveram um grande impacto sobre a prática da medicina contemporânea e assistência ao paciente, melhorando a qualidade de vida dos seres humanos e animais. Hoje em dia, o desenvolvimento do biomaterial é acompanhado com atenção e consciência, principalmente aos parâmetros de biocompatibilidade e biofuncionalidade de implantes (DEE, PULEO E BIZIOS, 2002).

A seleção de um material de partida, que de alguma forma tenta imitar um naturalmente existente, é um dos pontos mais importantes e os elementos cruciais no desenvolvimento de biomateriais. O biomimetismo é uma dessas abordagens, onde se pensa que a restauração da função de um órgão pode ser obtida se os tecidos em si são imitados (GORGIEVA; KOKOL, 2011).

3.1.1 Biocompatibilidade

Biocompatibilidade é uma palavra que é usada extensivamente dentro da ciência biomateriais, mas ainda existe uma grande quantidade de incerteza sobre o que realmente significa e sobre os mecanismos que estão incluídos no âmbito dos fenômenos que constituem coletivamente biocompatibilidade (ELSHAHAWY, 2011).

Segundo Dee, Puleo e Bizios (2012), o termo biocompatibilidade foi definido de muitas e diferentes maneiras. Historicamente, materiais que causavam mínimas respostas biológicas

eram considerados biocompatíveis. Assim, um material era considerado aceitável para o implante, se não provocasse reações adversas do hospedeiro.

Biocompatibilidade, portanto, deve levar em conta as interações entre os tecidos e biomateriais. Ou seja, biomateriais podem gerar respostas biológicas e o meio corporal também pode afetar os materiais. Assim, se um material é biocompatível, o organismo gerará uma resposta adequada em materiais em uma aplicação específica (DEE, PULEO E BIZIOS, 2012).

Segundo Elshahawy (2011), a biocompatibilidade foi redefinida em 2008 como a capacidade de um material para desempenhar a sua função desejada no que diz respeito a uma terapia médica, sem provocar quaisquer efeitos locais ou sistêmicos indesejáveis no destinatário ou beneficiário de que a terapia, mas gerar o benéfico mais adequado celular ou resposta do tecido nessa situação específica, e otimizar o desempenho clinicamente relevante do que a terapia.

Para além da resposta do tecido e o desempenho benéfico clinicamente relevante de um biomaterial, citotoxicidade, genotoxicidade, mutagenicidade, de carcinogenicidade e imunogenicidade são considerados como sendo os componentes que constituem a "biocompatibilidade" (ELSHAHAWY, 2011).

3.1.2 Cenário Atual e Perspectivas

Segundo Dee, Puleo e Bizios (2012), no passado, o sucesso de materiais em aplicações biomédicas não era tanto o resultado de uma cuidada seleção com base em critérios de biocompatibilidade, mas sim o resultado de um refinamento contínuo na tecnologia de fabricação e avanços no tratamento da superfície do material. No entanto, atualmente, a seleção de um biomaterial para uma aplicação específica deve ser baseada em vários critérios, como:

- As propriedades físico-químicas e a durabilidade do material;
- A função pretendida da prótese;
- A natureza do meio ambiente fisiológico no nível do órgão / tecido;
- Efeitos adversos em caso de falha;
- Problemas de custo e de produção.

Além de todos estes critérios para produção de biomateriais, um grande desafio para os pesquisadores e indústrias é produzi-los com qualidade e preço mais acessíveis. Na verdade, a infalibilidade de cada biomaterial depende dos materiais de que são feitos e, conseqüentemente, há uma grande demanda no desenvolvimento de novos biomateriais usados em campos multidisciplinares e que envolve física, química e biologia (LOTFI; NEJIB; NACEUR, 2013).

3.2 Biocerâmicas

Em termos práticos, a biocerâmica é um grupo de cerâmica usada no campo da biomedicina. Estes biomateriais de cerâmica são fabricados ou processados para se adequarem ao uso como um dispositivo médico que entra em contato íntimo com proteínas, células, tecidos, órgãos e sistemas de órgãos (ELSHAHAWY, 2011).

3.2.1 Classificação

Segundo VALLET-REGÍ (2001), as biocerâmicas podem ser amplamente classificadas em três grupos, considerando a interação do material em relação ao tecido vivo. Estes grupos são:

- Bioinertes;
- Bioativos;
- Reabsorvíveis.

Cerâmica, tanto bioinertes e bioativas, têm encontrado funções úteis em uma variedade de situações clínicas. No entanto, a fragilidade genérica destes materiais tende a limitar a sua aplicação clínica para áreas onde as tensões são predominantemente à compressão.

O advento dos recentes materiais inovadores podem permitir o alargamento da sua gama de aplicação. (NATIONAL INSTITUTES OF HEALTH CONSENSUS DEVELOPMENT CONFERENCE STATEMENT, 1982)

As cerâmicas inertes são tal como alumina, resultam em pouca ou nenhuma reação fisiológica no corpo humano e tendem a exibir inerentemente baixos níveis de reatividade na ordem de centenas de anos. Eles estão ligados por fixação morfológica compacto (ELSHAHAWY, 2011).

Algumas cerâmicas que têm sido utilizados para aplicações biomédicas, estão listados na Tabela 1, com suas respectivas classificações (DEE, PULEO E BIZIOS, 2012).

Tabela 1 - Cerâmicas usadas em aplicações

Cerâmica	Fórmula	Característica
Alumina	Al_2O_3	Bioinerte
Zirconia	ZrO_2	Bioinerte
Carbono Pirofítico		Bioinerte
Biovidro	$Na_2OCaOP_2O_3-SiO_2$	Bioativo
Hidroxiapatita (sinterizada a alta temperatura)	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	Bioativo
Hidroxiapatita (sinterizada a baixa temperatura)	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	Biodegradável
Fosfato de tricálcico	$Ca_3(PO_4)_2$	Biodegradável

Fonte: (DEE, PULEO E BIZIOS, 2012).

3.2.2 Propriedades e Aplicações

Cerâmicas são materiais compostos de metálicos e não metálicos mantidos juntos por ligações iônicas e/ou covalentes. As ligações interatômicas resultam em estruturas cristalinas tridimensionais de longo alcance. Cerâmicas são tipicamente isoladores elétricos e térmicos. As fortes ligações iônicas e covalentes também caracterizam em dureza e fragilidade, porque os planos de átomos/íons não podem escorregar umas sobre as outras (DEE, PULEO E BIZIOS, 2012).

A grande dificuldade na utilização das cerâmicas e vidros como implantes são a sua fragilidade e baixa resistência à tração, como pode ser observado na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades Mecânicas dos Biomateriais Cerâmicos

Colunas1	Módulo de Young (GPa)	Resistência a compressão (MPa)	Resistência a tração (Mpa)
Alumina	380	4500	350
Biovidro	22	500	56-83
Fosfato de Cálcio	40-117	510-896	69-193
Carbono Pirofítico	18-28	517	280-560

Fonte: (DEE, PULEO E BIZIOS, 2012).

Para atender melhorar as propriedades de fragilidade, vários métodos de fabricação são adotados para produzir cerâmicas altamente porosas. Estes métodos de tratamento incluem a sinterização. Cerâmicas porosas, contendo porosidade adequada, apresentam propriedades e características especiais que normalmente não podem ser alcançadas pelos seus homólogos convencionais (HONG *et al.*, 2012).

Entre cerâmica biomédicas, a alumina tem as mais altas propriedades mecânicas, mas suas propriedades de tração ainda são inferiores aos dos biomateriais metálicos (DEE, 2002). Muitos estudos se dedicam, por exemplo, à fabricação da alumina, buscando a minimização do tamanho de grão para todo o potencial das propriedades da alumina. Pois as propriedades deste material são vastas, incluindo propriedades mecânicas, eletrofísicas, térmicas e químicas, além do baixo custo (IVANOV *et al.*, 2012).

Biocerâmicas são usadas para restaurar a atividade normal das partes danificadas do corpo. Após pesquisas bem-sucedidas, vários produtos biocerâmicos estão comercialmente disponíveis no mercado médico como substitutos para as peças originais do corpo danificadas e para muitas outras aplicações críticas, como pode ser visto na Tabela 3 (ELSHAHAWY, 2011).

Tabela 3 - Utilização das cerâmicas em biomateriais

Odontologia	Restaurações dentárias, Dispositivos Protéticos, “Brackets” ortodônticos, Reparação de doença peridontal, Reconstrução maxilofacial
Ortopédico	Próteses
Cardiologia	Próteses de válvulas cardíacas
Neurocirurgia	Reparação cranioplastia
Otorrinolaringologia	Implantes do ouvido médio, paralisia das cordas vocais

Fonte: Adaptado (ELSHAHAWY, 2011).

Segundo ELSHAHAWY (2011), a cerâmica tem sido utilizada em larga escala como materiais restauradores em odontologia. Cerâmicas odontológicas são materiais rígidos, pois são moldados por sinterização, vazamento, compressão ou moagem. Restaurações cerâmicas dentárias incluem materiais para dentes artificiais, próteses parciais fixas, coroas totais, folheados, núcleos para restaurar parte de dente. A cerâmicas de alta performance produz excelentes propriedades técnicas, que os tornam adequados para serem utilizados como quadros de coroas e pontes.

3.3 Biomateriais Atualmente Aplicados para Fins Odontológicos e Ortopédicos

No campo de aplicação dos biomateriais para fins odontológicos e ortopédicos, as biocerâmicas têm ganhado espaço. Apesar de sua fragilidade e baixa resistência ao impacto, combinadas com aditivos corretos têm suas propriedades mecânicas melhoradas, tornando possível sua aplicação em implantes dentários e ósseos.

3.3.1 MTA (mineral trioxide aggregate)

O MTA se apresenta como um pó de partículas hidrofílicas, composto principalmente por silicato tricálcico, alumintato tricálcico, e óxido tricálcico, além de outros óxidos minerais em pequenas quantidades e óxido de bismuto, que é responsável pela radiopacidade do material (POMPEU et. al 2013). Suas principais características são a menor microinfiltração, biocompatibilidade com a indução de citocinas e osteocalcinas, que permitem a adesão das células ao material e a capacidade antibacteriana. Entretanto apresentam algumas características que limitam seu uso como longo tempo de pega e baixa resistência mecânica à compressão. Além disso sua produção é bastante específica e feita fora do Brasil, o que eleva bastante o custo deste material, o que inviabiliza seu uso para a maioria da população (LUZ *et al.*, 2014).

A aplicação deste material é feita por meio da mistura do pó com a água, deste modo ocorre a reação do óxido de cálcio com a água formando o hidróxido de cálcio. Em contato com os fluidos teciduais ocorre a dissociação dos íons cálcio e das hidroxilas. Os primeiros se ligam ao CO₂ dissolvido no meio e forma grânulos de calcita, já a hidroxila é responsável por alcalinizar o meio e estimular a produção de glicoproteínas que causam a deposição de colágeno de tipo I e também por tornar o meio inóspito para o crescimento bacteriano devido a alcalinidade (POMPEU *et al.*, 2013).

3.3.2 PMMA poli (metilmetacrilato)

O PMMA é um material composto pela mistura de monômero (líquido) e um polímero (pó) que são unidos através de um processo de polimerização, e se enquadra no campo dos cimentos ósseos. Ele pode servir como um espaçador, um veículo de liberação de antibióticos e também pode ser colocado para eliminar espaço morto. Sendo este muito utilizado em cirurgias do quadril, na coluna vertebral, ombro, cotovelo entre outras, como principal componente para fixar próteses dentro dos ossos (POMPEU *et al.*, 2013).

Ao se adicionar o monômero ao polímero, inicia-se o processo de polimerização, ocorrendo a auto-cura. À temperatura ambiente (23 ± 1) a polimerização somente pode ser iniciada na presença de radicais livres os quais são produzidos pela reação entre um indicador (peróxido de benzoila) e um acelerador (N,N-Dimetil p-toluidino). Isso transforma o líquido viscoso que é um material deformável e macio em um cimento, que se endurece rapidamente (6-8 minutos). Esta reação é exotérmica e libera grande quantidade de calor, fazendo com que temperaturas superiores a 90°C sejam atingidas dentro do corpo. Isto, pode acarretar na necrose dos tecidos adjacentes. Outro fator prejudicial é a necrose química causada pela liberação do monômero não reagido (POMPEU *et al.*, 2013).

A alta velocidade de reação do monômero com o polímero pode também ocasionar uma redução na resistência mecânica final do cimento, que está relacionado também com a má homogeneização do material e a incorporação de ar durante o processo. Como este cimento atua na fixação de próteses como homogeneizador e amortecedor de tensões, as falhas deste material podem levar a novas cirurgias.

3.4 Cimentos Aluminosos

O surgimento do cimento de aluminato de cálcio (CAC) ocorreu na segunda metade do século 19, mas foi apenas a partir de 1919 que comercializou-se esse produto como um cimento resistente a corrosão por sulfato para ser utilizado em concretos que precisam resistir em contato com a água do mar. Posteriormente, reconheceu-se a potencial utilização do CAC como ligante para concretos refratários (GARCIA; OLIVEIRA; PANDOLFELLI, 2007).

Segundo a Associação Brasileira de Cerâmica (2011), os cimentos aluminosos podem ser definidos como ligantes hidráulicos, cujo componente principal é o aluminato de cálcio. Estes cimentos são fabricados a partir de misturas de calcários com bauxitas ou com alumina, de forma a se obter cimentos com teores de óxido de alumínio na faixa de 40% a 80%.

Esta é a descrição atual para cimento de aluminato de cálcio também conhecido como cimento de alto teor de alumina ou cimento aluminoso (ENGIOPRA, 2016).

A combinação da alumina e do óxido de cálcio formam fases, como CaOAl_2O_3 (CA). Em mistura com água e, dependendo das condições experimentais, tais como a temperatura, umidade relativa e tempo de solidificação, fases diferentes são formadas. As fases hidratadas convertem-se com uma taxa que depende do tempo, temperatura e umidade relativa (SMITH *et al.*, 2002).

Os cimentos de aluminato de cálcio possuem grande disponibilidade, baixo custo, confere alta resistência mecânica e resistência ao ataque em meios severos (ANDRADE *et al.*, 2014).

Estudos recentes atestaram a capacidade do cimento de aluminato de cálcio (CAC) aplicado como retrobturador de canais radiculares, evidenciando sua característica de propiciar a biocompatibilidade. Além disso, cimentos aluminosos vêm sendo utilizados na reparação de defeitos ósseos, já que sua composição e seu coeficiente de expansão são bastante semelhantes ao do dente e osso humano (LUZ; BORBA; PANDOLFELLI, 2014).

3.4.1 Fases dos Cimentos Aluminosos

Os cimentos de aluminato de cálcio comerciais são constituídos principalmente por três fases principais que são responsáveis pelo processo de configuração hidráulica: a fase anidro CA ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), predomina com aproximadamente 40 a 70% do produto; CA_2 ($\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$),

que é o segundo na proporção (<25%), e a fase de $C_{12}Al_7$ ($12CaO \cdot 7Al_2O_3$), com aproximadamente 10% do produto (PANDOLFELLI; OLIVEIRA; JAWBWITL, 2011).

As fases presentes em um dado cimento de aluminato de cálcio (CAC) dependerá de diversos parâmetros químicos. As fases anidras CAC presentes numa variedade de produtos comerciais são mostradas na tabela 4, a fase dominante em todos os casos é o CA (PARR *et al.*, 2004).

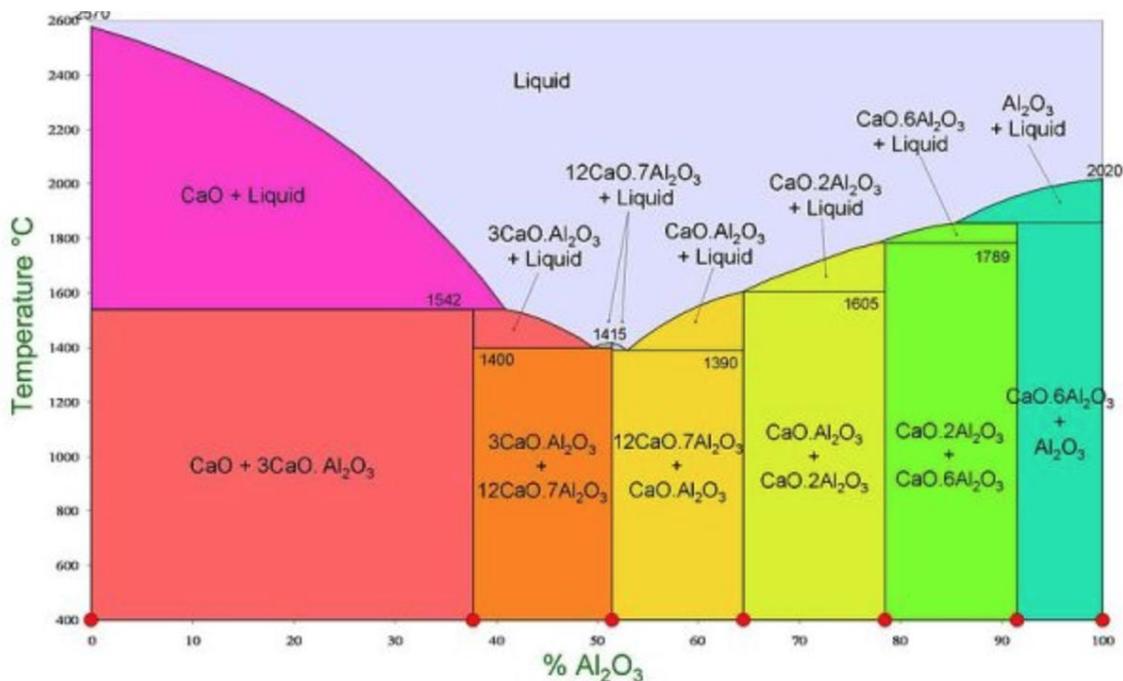
Tabela 4 - Composição química e mineralógica de três tipos de CAC

	40% Alumina - CAC	50% Alumina - CAC	70% Alumina - CAC
Al_2O_3	37,5-41,5	50,8-54,2	68,7-70,5
CaO	36,5-39,5	35,9-38,9	28,5-30,5
SiO_2	4,2-5,0	4,0-5,5	0,2-0,6
FeO + Fe_2O_3	14,0-18,0	1,0-2,2	<0,4
TiO_2	<4,0	<4,0	<0,5
CA	47-57	64-74	54-64

Fonte: Adaptado de (PARR *et al.*, 2004).

Nas condições de produção utilizadas atualmente, obtém-se CACs de alta pureza com diferentes proporções entre as diversas fases cristalinas, dependendo da aplicação a que se destina este material (GARCIA; OLIVEIRA; PANDOLFELLI, 2007). A figura 01, representa o diagrama das fases de CACs.

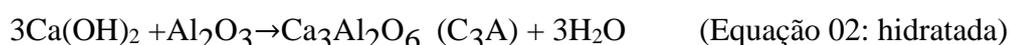
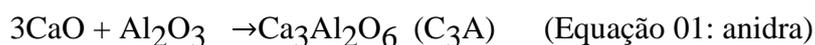
Figura 1 - Diagrama de fases para o sistema binário CaO-Al₂O₃



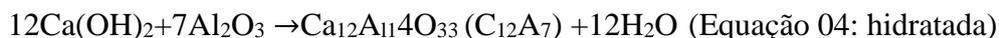
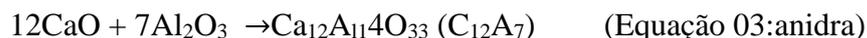
Fonte: (ENGIOMBRA, 2016)

Com base em Garcia; Oliveira; Pandolfelli (2007) e Andrade *et al.* (2014), as principais fases cristalinas presentes em cimentos comerciais e suas respectivas reações envolvidas na síntese estão identificadas abaixo:

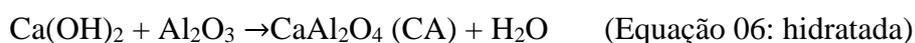
- A fase C₃A (3CaO.Al₂O₃) é a mais reativa entre as possíveis fases formadas, entretanto, está presente em quantidades muito pequenas ou não é observada em cimentos de aluminato de cálcio, pois a produção de cimentos refratários é efetuada na presença de altos teores de alumina, dificultando a formação desta fase. Abaixo, pode-se identificar as reações anidra e hidratada da fase C₃A. Adaptado de Andrade *et al.* (2014).



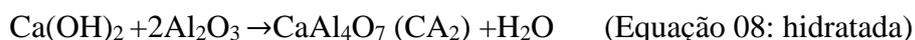
- A fase C₁₂A₇ (12CaO.7Al₂O₃) também se hidrata rapidamente e, por esse motivo, apesar de possuir uma temperatura de fusão relativamente baixa, pode ser utilizada com o intuito de controlar o tempo de pega de cimentos comerciais. Adaptado de Andrade *et al.* (2014).



- A fase CA ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) tem uma temperatura de fusão relativamente alta (1600 °C), mas hidrata-se mais lentamente, quando comparada com as fases C_3A e C_{12}A_7 . Apesar disso apresenta um rápido endurecimento após ter início o processo de pega. Adaptado de Andrade *et al.* (2014).



- A fase CA_2 ($\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$) é mais refratária que a fase CA, mas requer um longo tempo para se hidratar. A presença desta fase pode acelerar o processo de pega da fase CA, entretanto o efeito oposto não é observado. Adaptado de Andrade *et al.* (2014).



- A presença da fase A ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) no CAC é normalmente resultado de uma adição de alumina após a fabricação. Esta adição é realizada com o objetivo de aumentar a refratariedade do sistema.
- A fase CA_6 ($\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$) é a única fase, presente em sistemas formados por aluminato de cálcio puro que não se hidrata. Segundo Oliveira *et al.* (2015), a fase CA_6 exibe as melhores propriedades térmicas entre as fases do sistema de aluminato de cálcio, apresentando alta pureza química, estabilidade e baixa condutividade térmica (alta porosidade interna) até 1500 °C, e elevada resistência ao choque térmico.

As reações de aluminatos de cálcio e a suas cinéticas são influenciadas pela composição das fases mineralógicas presentes. Uma comparação geral da reatividade das fases anidras é mostrado na Tabela 5 (PARR *et al.*, 2004).

Tabela 5 - Reatividade de algumas fases do cimento aluminoso

	C_3A	$C_{12}A_7$	CA	CA_2	CA_6
C/A	3	1,7	1	0,5	0,2
Reatividade em 20°C	Muito rápido	rápido	lento	muito lento	nenhum

Fonte: adaptado(PARR *et al.*, 2004)

Estas fases apresentam distintas propriedades no que se refere à reatividade em relação a água, já que, em geral, quanto maior a quantidade de CaO, maior a reatividade (GARCIA; OLIVEIRA; PANDOLFELLI, 2007).

Outras propriedades importantes em relação às fases do cimento aluminoso são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Propriedades dos minerais constituintes do CAC

Mineral	Composição Química (%)		T _m °C	Densidade g/cm ³	Estrutura
	C	A			
C	99,8		2570	3,32	Cúbica
$C_{12}A_7$	48,6	51,4	1495	2,69	Cúbica
CA	35,4	64,6	1600	2,98	Monoclínica
CA_2	21,7	78,3	1765	2,91	Monoclínica
CA_6	8,4	91,6	1830	3,38	Hexagonal

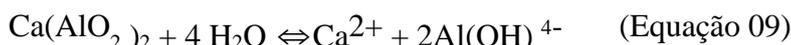
Fonte: (PARR *et al.*, 2004)

O aluminato de cálcio (CA) é o componente mais importante do CAC e desenvolve a maior resistência entre as fases durante o tempo relativamente curto disponível para se hidratar. Leva algum tempo para iniciar a configuração, mas endurece rapidamente após o ajuste inicial. O dialuminato de cálcio (CA_2) é uma fase secundária do CAC e é mais refratário que o CA, mas leva muito tempo para se definir. Enquanto hidratação do CA é conhecido por ser acelerada pela presença de CA_2 , o oposto não é verdadeiro. A hidratação de CA_2 pode ser impedida pela presença de CA_5 . A força de CA_2 três dias após a hidratação é comparável à da CA. O $C_{12}A_7$ puro hidrata-se rapidamente e tem um ponto de fusão relativamente baixo. Acredita-se que a

fase CA₆ é facilmente formada quando se utiliza um CA₂ como um precursor. (PARR *et al.*, 2004).

3.4.1 Cimento de Aluminato de Cálcio Hidratado

Segundo Garcia; Oliveira; Pandolfelli (2007), o processo de hidratação do cimento inicia-se quando a água entra em contato com a superfície das suas partículas, sendo esta etapa descrita pela seguinte pela equação 09, a seguir:



O processo de hidratação é uma reação ácido-base em que a água atua como um ácido fraco sobre o pó de base de cimento (LÖÖF, 2008).

Após um tempo de reação, estabelece-se um equilíbrio comandado pela constante básica K_b . Este fenômeno é o responsável pelo aumento no pH do meio (GARCIA; OLIVEIRA; PANDOLFELLI, 2007).

Quando a hidratação do cálcio e de aluminato ocorre, um número de diferentes hidratos podem se formar, dependendo do ambiente de reação (LÖÖF, 2008). Na Tabela 7 pode ser observado algumas fases formadas.

Tabela 7 - Reações de hidratação a partir da fase CA

Temperatura	Hidratação	Reação
< 10 °C		CA + 10H → CAH ₁₀
10 - 27 °C		2 CA + 11H → C ₂ AH ₈ + AH ₃
		CA + 10H → CAH ₁₀
>27 °C		3CA + 12H → C ₃ AH ₆ + 2AH ₃
F (t °C + tempo)		2CAH ₁₀ → C ₂ AH ₈ + AH ₃ + 9H
		3C ₂ AH ₈ → 2C ₃ AH ₆ + AH ₃ + 9H

Fonte (PARR *et al.*, 2004).

3.5 Proposta de Síntese do Cimento de Aluminato de Cálcio

A síntese do cimento de aluminato de cálcio tem como objetivo principal superar as desvantagens dos atuais biomateriais presentes no mercado atualmente. Esta produção deve levar em conta aspectos importantes quanto às suas características biocompatíveis, suas propriedades físico-químicas e seu custo-benefício.

3.5.1 Fonte de Cálcio

O primeiro ponto a ser discutido na produção do cimento é a respeito de qual a fonte de cálcio mais adequada para a fabricação. O CaCO_3 é preferido na fabricação industrial de CAC, em relação ao CaO , pois este possui uma grande afeição pela água, hidratando-se rapidamente e liberando grandes quantidades de calor (ANDRADE *et al.*, 2010). Entretanto, se manipulado de maneira segura controlando as etapas do processo de maneira rigorosa a utilização via CaO é preferida. Em seu trabalho Andrade (2014), relata que a fabricação de CAC a partir de CaO , foi capaz de gerar a fase de interesse do cimento de maneira isolada, minimizando assim a presença indesejada de impurezas que podem interferir nas propriedades finais do material.

As diferenças observadas na produção das fases a partir de CaO e CaCO_3 ocorrem devido às diferenças granulométricas entre os dois reagentes. As partículas de CaCO_3 possuem tamanhos menores se comparado ao CaO e, além disso o CaCO_3 é menos denso do que o CaO . Isto resulta num maior volume de material gasto na produção via CaCO_3 . Portanto este fator induz a formação de fases de aluminato com maiores teores de cálcio, conforme mostrado no estudo de Andrade *et al.*, 2014.

Uma terceira fonte de cálcio pode ser o Ca(OH)_2 , porém ainda não foram feitos muitos estudos a respeito, visando a formação das fases de interesse a partir desta substância. O Ca(OH)_2 é apontado como uma fonte alternativa, pois, de acordo com a estequiometria de reação haverá liberação de água (H_2O) durante a sinterização e não gases nocivos a saúde (CO_2) (LEITE *et al.*, 2016).

LEITE *et al.* (2016), determinou que a síntese de hexaluminato de cálcio a partir de Ca(OH)_2 é viável, produzindo a fase CA_6 . O uso do Ca(OH)_2 para a produção de CA_6 mostrou ser uma alternativa adequada para substituir o CaCO_3 com a vantagem de não envolver emissão de CO_2 .

3.5.2 Rotas de Produção e Caracterização

A síntese do cimento de aluminato de cálcio pode ser feita por meio de diferentes métodos que, geralmente, envolve as misturas em quantidades estequiométricas de alumínio e cálcio para a produção do cimento com as fases desejadas.

Melhorias na qualidade do cimento podem ser alcançadas pesquisando as rotas de síntese e adequando o balanço entre as fases e o controle das impurezas que podem prejudicar a sua atuação em aplicações, principalmente nas áreas da saúde (POMPEU *et al.*, 2013).

Segundo Alonso (2011) uma possível rota para a fabricação das fases puras é feita através de reações no estado sólido dos materiais, envolvendo a sinterização ou fusão de misturas de CaCO_3 e Al_2O_3 a temperaturas entre 1315 e 1550°C. Este procedimento envolve ainda uma moagem para se obter uma mistura homogênea, com granulometria adequada para a sinterização. O sucesso deste procedimento depende da razão entre as partículas, a área superficial específica de cada matéria prima, e do procedimento de resfriamento do material. Esta técnica possui a desvantagem de formar muitas das vezes produtos com formas irregulares, fases secundárias indesejáveis e matéria prima sem reagir o que dificulta a formação de produtos homogêneos (ALONSO, 2011).

Como alternativa a este método, Alonso (2011) cita procedimentos como a síntese via técnica Pecchini, síntese por combustão e síntese triboquímica. Todas elas, segundo a autora, possuem a capacidade de formar as fases de maneira mais pura, e a temperaturas mais baixas.

Destas pode-se destacar a síntese triboquímica, ela consiste no uso do moinho de bolas para reduzir o tamanho de grão e aumentando as imperfeições na estrutura cristalina. São utilizados como matérias primas o hidróxido de alumina como fonte de alumínio, e carbonato de cálcio, ou hidróxido de cálcio. A base teórica deste método consiste em controlar a química das superfícies dos óxidos por meio da concentração de hidroxilas presentes, uma vez que altas concentrações de hidroxilas resultam em misturas mais homogêneas do que os óxidos sem hidratação. Isso diminui a temperatura de transformação das fases (TEMUJIN *et al.*, 2000).

Andrade *et al.* (2014) desenvolveram em seu trabalho, a síntese do CAC com a produção das fases de interesse (CA, CA_2 , C_3A e C_{12}A_7). Foram utilizados os reagentes de Al_2O_3 -CaO que se mostraram melhores quando comparado ao Al_2O_3 - CaCO_3 . A rota Al_2O_3 - CaCO_3

favorece a produção de fases mais ricas em CaO, independente da fase planejada, isso ocorre devido ao CaCO₃ apresentar um menor tamanho de partículas e menor densidade comparado ao CaO, fazendo com que um maior número de partículas por unidade de volume esteja disponível para reação.

Oliveira *et al.* (2015) realizou um trabalho para obtenção do cimento aluminoso a partir dos reagentes Al₂O₃-CaCO₃ e Al₂O₃-Ca(OH)₂. Fez-se a homogeneização destas usando moinho de bolas durante 3 horas (razão 5:1 a seco, sem aditivos). Após a homogeneização foram adicionados um ligante e um aditivo dispersante selecionados previamente e após colagem, as amostras foram curadas em ambiente de 50°C durante 24 horas. Após o desmolde, foram secas em estufa a 110°C durante 24 horas e logo após, queimadas em mufla a 1000°C por 1 hora (2°C/min) e posteriormente a 1550 ° C e 1600° C durante 2 horas no forno Lindberg Blue (taxa 5°C/min). A rota Al₂O₃- Ca(OH)₂ possibilitou a produção isolada da fase CA₆ resultando em decréscimo da porosidade e poros menores comparado a rota Al₂O₃-CaCO₃.

Um estudo aprofundado dos mecanismos de ação dos aditivos retardadores e aceleradores da pega deste cimento e concluiu-se que, em uma situação com a combinação desses dois aditivos poderia conferir um tempo de trabalhabilidade adequado e seguro, aliado a um curto tempo de desmoldagem (GARCIA; OLIVEIRA; PANDOLFELLI, 2007).

No trabalho de Ufimtsev; Gulyaev; Kamenskikh (2012) foi estabelecido experimentalmente que é possível a obtenção da fase C₁₂A₇ de cimento aluminoso de alta qualidade pelo método de sinterização realizada à uma temperatura reduzida. A sinterização a aproximadamente 1250 ° C por um tempo de 30 a 120 minutos, pode ser alterada para temperatura de 1100 ° C durante um tempo de isoterma menor que 3 horas. Esta produção é possível através da finura dos reagentes (alumina e calcita), bem como a utilização de estimuladores de clínquer.

Pompeu *et al.* (2013) apresentou a caracterização de algumas fases do CAC quanto à temperatura de reação de hidratação, tempo de presa, influência do pH e diferentes simuladores de fluido corporal. As fases CA e CA₂ indicaram os resultados mais promissores para as aplicações em edodontia. Pois apresentaram menor tempo de pega, capacidade de alcalinizar o meio (promovem um ambiente antibacteriano) e interação com íons presentes na solução simuladora de fluido corporal, sem dissolução. Enquanto as fases C₃A e C₁₂A₇ apresentaram uma grande elevação de temperatura durante a sua hidratação.

Para caracterização das fases de CAC formadas, Oliveira *et al.* (2015) utilizou a técnica de difração de raios X usando radiação $\text{CuK}\alpha$, quanto a microestrutura fez-se por meio de microscopia eletrônica de varredura, quanto a porosidade aparente usou-se o método de Arquimedes, quanto a distribuição de tamanho de poros por meio da técnica de porosimetria de intrusão de mercúrio e quanto a resistência à compressão uniaxial.

Luz; Borba; Pandolfelli (2004) avaliaram a evolução da resistência mecânica e das fases cristalinas durante a hidratação de um CAC, visando seu uso em tratamentos endodônticos. Para isto, amostras do cimento foram preparadas e mantidas em contato com água ou SBF ao longo de 15 dias a 37 °C. Ensaio de compressão uniaxial, porosidade aparente, difração de raios X e termo gravimetria foram utilizados na avaliação dos corpos de prova após 1, 3, 7 e 15 dias de cura. Observou-se que o CAC apresenta um bom comportamento mecânico, podendo ser aplicado como um material reparador para tratamentos endodônticos. Além disso, o estudo aponta quais as fases presentes que quando associadas à resistência mecânica, indicam rotas para induzir alterações nas propriedades dos cimentos conforme o interesse tecnológico.

O trabalho realizado por Pereira *et al.* (2015) avaliou a produção de CAC por meio da adição de incorporador de poros. Esferas de parafina foram usadas como aditivos incorporador em diferentes teores. Foram feitos testes de resistência mecânica a compressão, porosidade aparente, distribuição de tamanho de poros por porosimetria de mercúrio e MEV. Foram obtidos porosidade e resistência adequadas, necessitando de aumento do tamanho de poros para a interconectividade e crescimento celular. Isto pode ser obtido a partir da adição de água gelada à solução.

3.5.3 Aditivos Que Podem Ser Incorporados

Visando superar as principais desvantagens dos biomateriais MTA e PMMA, o cimento de aluminato de cálcio deve possuir maior resistência mecânica e uma trabalhabilidade melhor do que os demais. Para isso faz-se necessário o uso de aditivos para compor o cimento e incrementar suas propriedades.

Segundo Andrade *et al.* (2015), a resistência mecânica é uma das propriedades mais importantes a serem levadas em consideração quando um material reparador é colocado em

uma cavidade que irá sofrer pressões feitas pelos dentes de um paciente. Já no caso de reparos ortopédicos, a resistência mecânica do material deve ser parecida com o tecido reparado.

Em usos odontológicos materiais como a zircônia e a alumina apresentam vantagens para serem aplicadas como biomateriais, pois apresentam boa biocompatibilidade, alta resistência mecânica e resistência ao desgaste. E em fins ortopédicos a hidroxiapatita e o fosfato tricálcico, apresentam composição similar à matriz óssea, e favorecem a formação de uma ligação entre o biomaterial e o tecido (ANDRADE *et al.*, 2015).

Em seu trabalho Andrade *et al.* (2015), verificou a influência de diversos materiais na resistência mecânica, e porosidade do CAC. Foram testados a zircônia, o fosfato tricálcico, a hidroxiapatita, a alumina, o ZnO, a quitosana, e o colágeno. Destes, concluiu-se que dentre os materiais que melhor beneficiaram o aumento da resistência mecânica, sem afetar drasticamente a porosidade aparente do material o ZnO se destacou, pois se mostrou capaz de proporcionar a menor porosidade aparente. Além disso, mostrou os maiores valores para a resistência mecânica do material.

Outro tipo de aditivos que podem ser utilizados são os dispersantes, eles induzem a efeitos eletrostáticos e estéricos inibindo a coagulação das partículas. Isto leva a um menor consumo de água e melhor trabalhabilidade do material. Estas características são importantes para o cimento de aluminato de cálcio, pois seu processo de hidratação as fases CA e CA₂ se transformam em novos componentes como CAH₁₀, C₂AH₈, e C₃AH₆, que possuem resistências mecânicas diferentes de seus precursores (LUZ *et al.*, 2014).

Segundo o autor, dispersantes como o PCE (polycarboxylate ethers), podem acelerar ou retardar o processo de hidratação do cimento, resultando em um rápido aumento da resistência mecânica do material. O PCE em específico possui grupos negativos que aderem nas cargas positivas dos grãos do cimento, tendo como consequência, uma suspensão menos aglomerada, e a pasta do cimento com maior fluidez.

Por fim, a presença deste dispersante no cimento também afetou a sua estabilidade estrutural, levando a uma expansão em seu volume. Esta característica é desejada pois, se tratando de um material de preenchimento, microinfiltrações devem ser evitadas. Porém um excesso de expansão também não é compatível, pois pode conduzir à fissuras no dente (LUZ *et al.*, 2014).

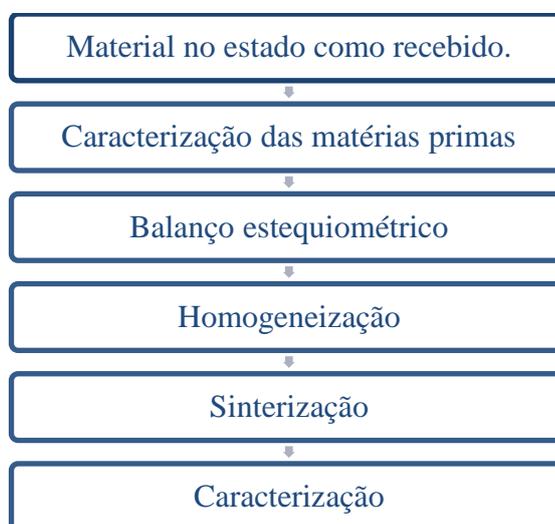
4. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho constituiu na determinação de uma rota que viabilizasse o processamento do cimento aluminoso.

Foi necessário a avaliação dos materiais que seriam utilizados, assim como a forma de processamento. Esta análise foi feita considerando os equipamentos disponíveis, os custos e a viabilidade das matérias primas.

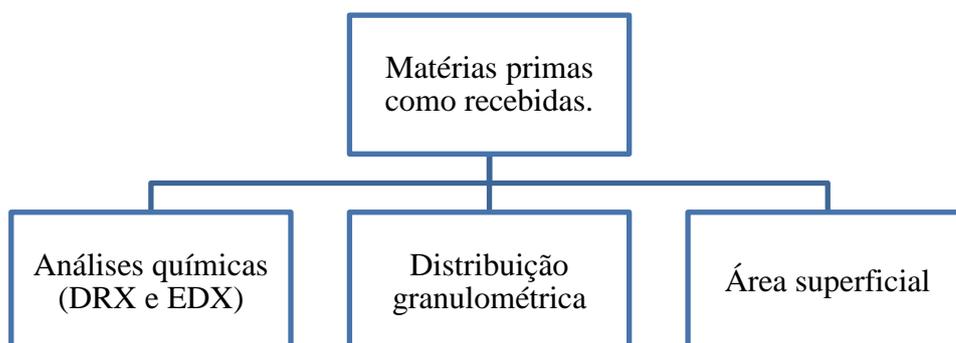
Os materiais escolhidos para a obtenção do cimento aluminoso foram caracterizados em diversos aspectos, para maior confiabilidade do processo. O material produzido foi também caracterizado morfológicamente e quimicamente para evidenciar a fase obtida do cimento aluminoso. O fluxograma da figura 2 representa as etapas de processamento as quais o material foi submetido, e nas figuras 3 e 4, a metodologia de caracterização das matérias primas e do produto obtido são apresentados, respectivamente, de forma sucinta.

Figura 2 - Fluxograma do processamento realizado.



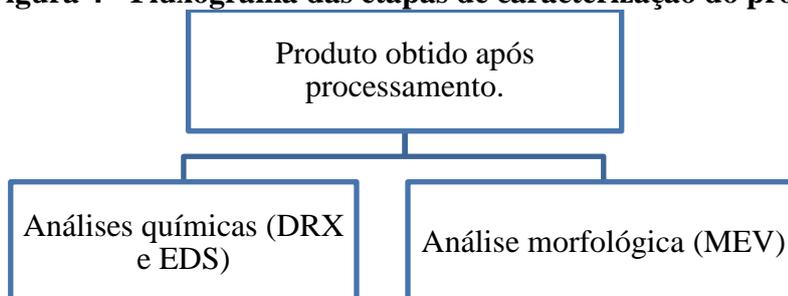
Fonte: Próprio autor.

Figura 3 - Fluxograma das etapas de caracterização das matérias primas utilizadas.



Fonte: Próprio autor.

Figura 4 - Fluxograma das etapas de caracterização do produto final obtido.



Fonte: Próprio autor.

4.1 Matérias Primas e Caracterização

Foram utilizados os seguintes reagentes:

- Hidróxido de Cálcio (Sigma-Aldrich) com pureza maior que 96,0%;
- Alumina (Dinâmica Química Contemporânea Ltda) de alta pureza.

Para análise da composição química das matérias primas, foi feito o teste de difração de raios X (DRX), em equipamento SHIMADZU XRD-7000. Esta é uma técnica analítica que permite a identificação da composição química e as respectivas estruturas cristalinas das amostras. Foram adotadas as seguintes condições de análise: velocidade de escaneamento de 2°/min e varredura θ a $2\theta = 3$ a 85° . As fases cristalinas presentes foram identificadas em caráter qualitativo, segundo os arquivos de dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Para levantamento da distribuição de tamanho das partículas do hidróxido de cálcio e da alumina, realizou-se ensaio de granulometria a laser no equipamento Cilas, modelo 1090, que permite a análise granulométrica das partículas entre 0,04 a 500 μm .

Foi feita a análise da área superficial das matérias primas a partir do analisador de área superficial Brunauer, Emmett, Teller. Foi utilizado o equipamento NOVA 2200e. O ensaio foi realizado à temperatura de 77,35 K; cruzamento de seção de 16,2 Å^2 e densidade líquida de 0,808 g/cc.

A espectrometria de energia dispersiva de raios X foi realizada nas amostras para a determinação da composição mineral. Este equipamento permite a análise em amostras de tamanhos muito reduzidos, permitindo uma análise pontual. Foi utilizado o modelo JEOL | Modelo JSM-IT300.

4.2 Preparação das Misturas dos Pós de Hidróxido de Cálcio e Alumina

A preparação da composição para a obtenção da fase do cimento aluminoso foi realizada a partir de cálculos estequiométricos utilizando-se as equações químicas. A composição foi escolhida a partir da análise das propriedades das fases do cimento aluminoso que foram citados na fundamentação teórica deste trabalho. Desta forma, fez-se a preparação da proporção de Al_2O_3 e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a fim de obter a fase CA do cimento, segundo a equação 10, a seguir.



A partir dos cálculos estequiométricos, foi utilizado 1kg de Al_2O_3 e 725,5g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

4.3 Processamento do Cimento Aluminoso

Com a composição de reagentes estabelecida, a homogeneização foi realizada em moinho de bolas. O meio de moagem utilizado foi de esferas de alumina, razão de massa de esfera/pó de 1:3. O moinho de bolas ficou em funcionamento durante 10 horas em rotação de 70 rpm.

4.4 Sinterização

Após a homogeneização das matérias primas, estas foram encaminhadas para o forno elétrico de sinterização – GRION, com temperaturas de 1300°C por aproximadamente 3 horas. Este forno elétrico foi aquecido à taxa de 10°C/min.

4.5 Caracterização do Produto Obtido Após Processamento

Para identificação das fases cristalinas obtidas na amostra, foi feito o ensaio pelo método do pó utilizando o difratômetro Shimadzu XRD – 7000. Foram adotadas as seguintes condições de análise: velocidade de escaneamento de $2^\circ/\text{min}$ e varredura θ a $2\theta = 3$ a 85° . As fases cristalinas presentes foram identificadas em caráter qualitativo, segundo os arquivos de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

Para investigação das microestruturas das partículas, informações sobre tamanho e morfologia dos grãos, estrutura dos poros e fases presentes, foi realizada a microscopia eletrônica de varredura. As imagens microscópicas das amostras sinterizadas foram feitas em um equipamento JEOL | Modelo JSM-IT300, no Laboratório do Departamento de Engenharia Metalúrgica, PUC-MG. Utilizou-se uma fita de carbono inferior à amostra para fixação da amostra e foi feito recobrimento de nanopartículas de ouro sobre a superfícies observada. A análise foi realizada em ampliações de 70x, 1000x e 1200x.

O EDS foi realizado na amostra obtida para a determinação da composição mineral. A análise foi feita de duas formas, pontualmente na região requerida e regional, ou seja, selecionando uma área retangular para ser analisada. Foi utilizado o modelo JEOL | Modelo JSM-IT300, no Laboratório de Engenharia Metalúrgica, PUC-MG.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

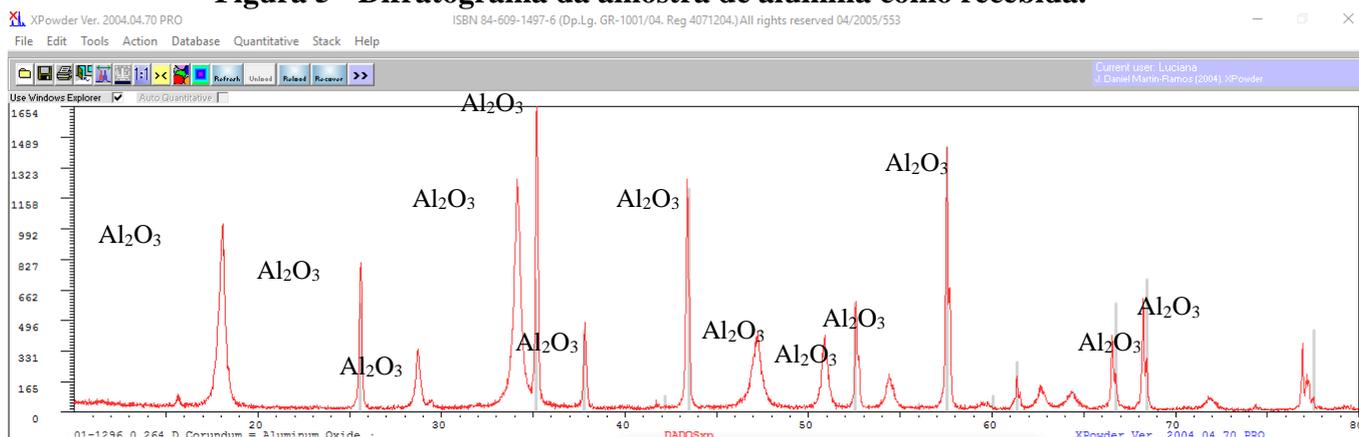
5.1 Matérias Primas

O difratograma realizado nas amostras de alumina e hidróxido de cálcio confirmaram a presença das fases cristalinas de maior estabilidade destas duas amostras.

Estes resultados foram analisados a partir do software X Powder, que nos indica a fase presente na amostra e a partir da comparação teórica com padrões de difrações destes compostos.

A figura 5 apresenta o resultado da difração da alumina, analisado a partir do software utilizado.

Figura 5 - Difratograma da amostra de alumina como recebida.



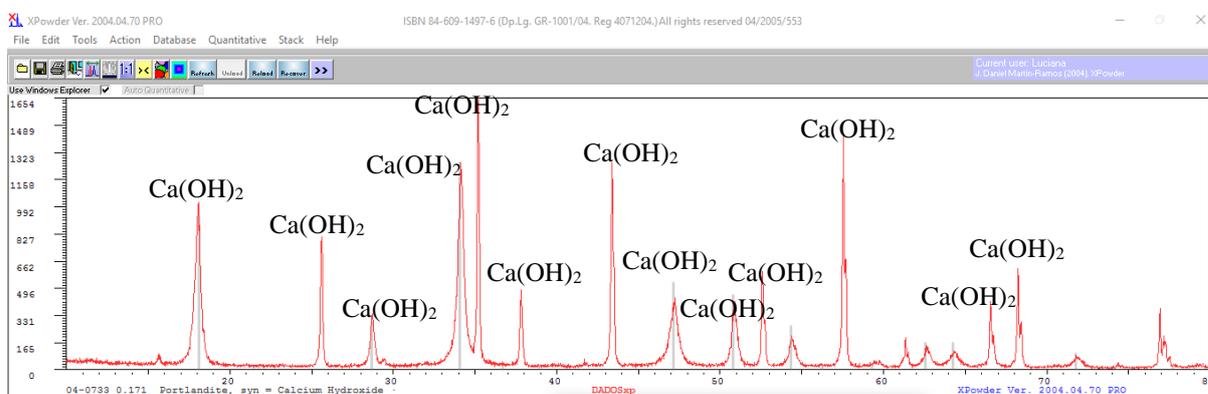
Fonte: Próprio autor.

Os resultados obtidos pelo software X Powder estão em conformidade com estudos realizados anteriormente. Cartaxo *et al.* (2011), ao estudar uma nova rota de desenvolvimento para síntese de alumina, identificou as fases de alumina alfa (α) e gama (γ) a partir de análise dos picos em difratogramas.

A partir de uma análise comparativa entre o difratograma padrão da alumina, foi possível identificar que os picos na amostra que se referem à fase alfa da alumina, a fase de maior estabilidade termodinâmica.

A análise da amostra de hidróxido de cálcio pelo software está apresentado na figura 6 e o comparativo teórico desta difração está disposto na figura 7, a seguir.

Figura 6 - Difratoograma da amostra do hidróxido de cálcio como recebido.



Fonte: Próprio autor.

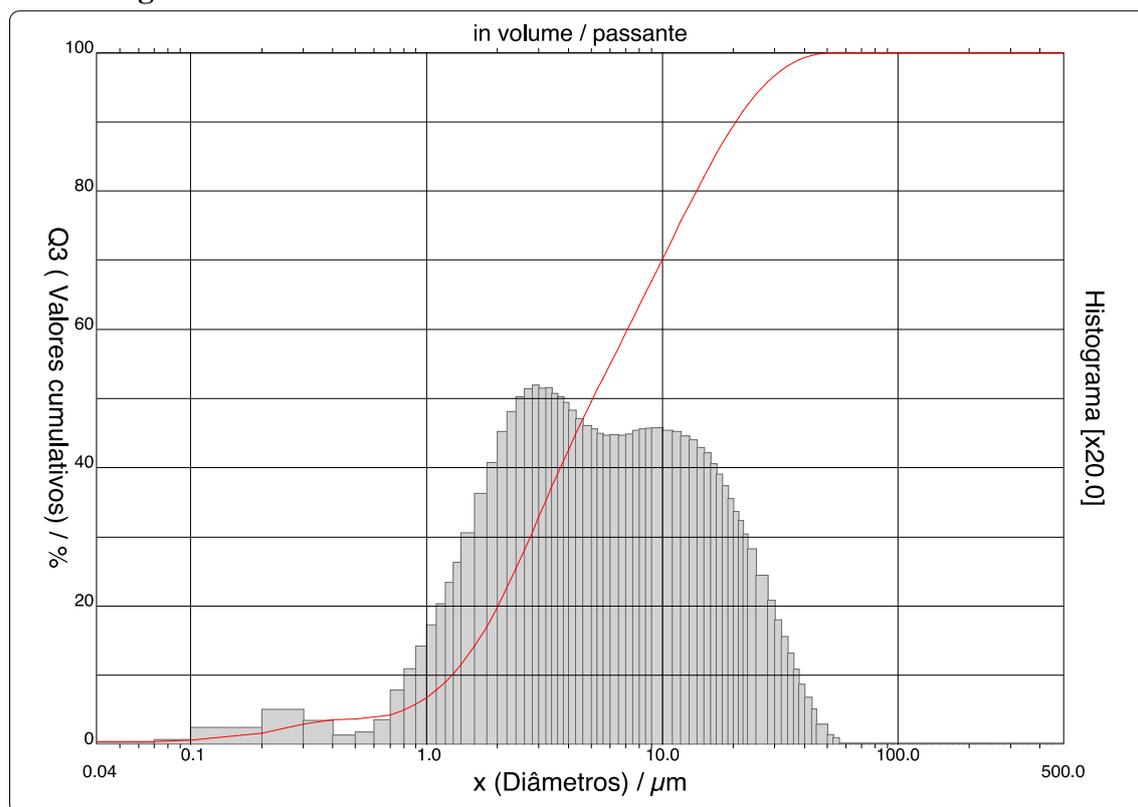
Como pode ser visualizado na figura 6, o software identificou os picos do difratograma como hidróxido de cálcio.

Foi realizado um estudo comparativo do drx com o padrão teórico encontrado no artigo “Determinação do teor de cálcio em comprimido à base de lactato de cálcio utilizado no tratamento da osteoporose” e, a partir das informações atribuídas, foi possível confirmar a identificação dos picos do hidróxido de cálcio.

Todos os picos sinalizados na figura 6 são compatíveis com as fases de hidróxido de cálcio presentes no padrão de difração do composto químico em questão.

O resultado da análise granulométrica da amostra Al_2O_3 pode ser visualizada na imagem 7, a seguir.

Figura 7 - Análise Granulométrica do Al_2O_3 .

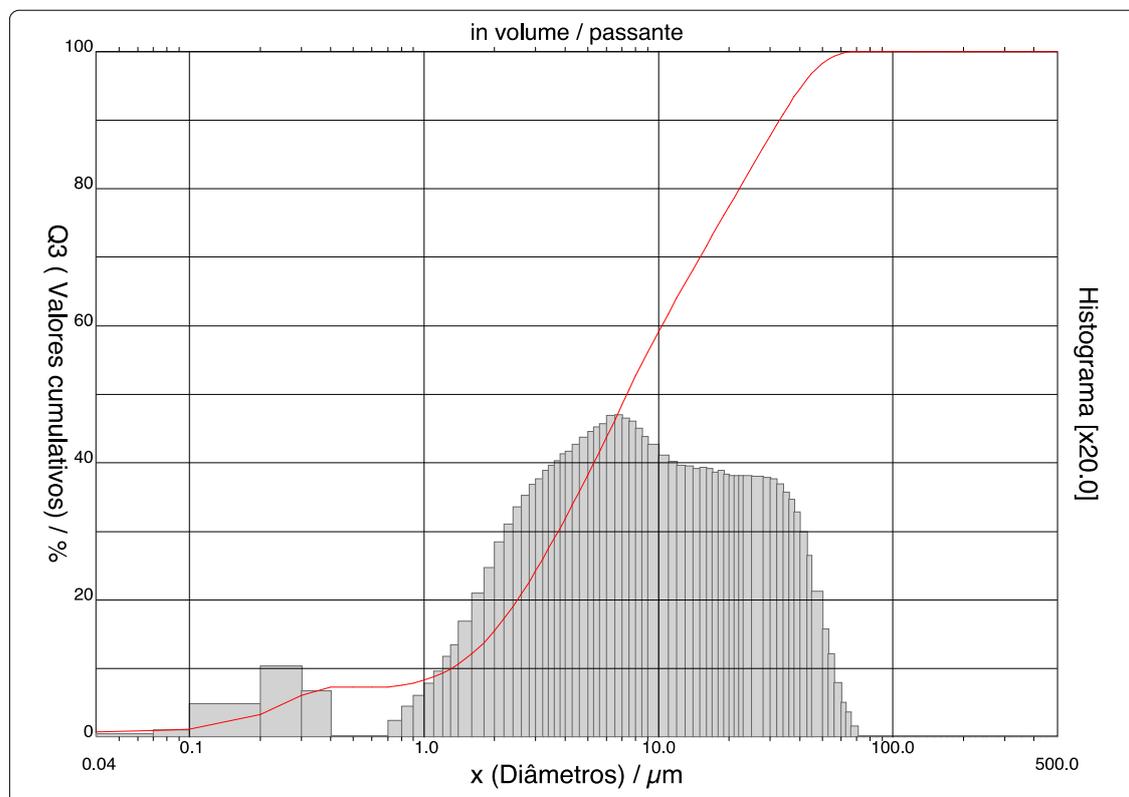


Fonte: Laboratório de Materiais/ CEFET- MG.

Pode-se identificar a partir dos resultados obtidos, que a amostra de Al_2O_3 possui diâmetro médio equivalente a $8,40 \mu\text{m}$. A análise da curva indica que, a amostra possui granulometria larga, com 10% da amostra com tamanho menor que $1,28 \mu\text{m}$ e outros 10% da amostra com tamanho maior que $20,50 \mu\text{m}$.

A mesma análise foi feita para a amostra de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. O resultado pode ser visualizado na imagem 8, a seguir.

Figura 8 - Granulométrica do Ca(OH)₂.



Fonte: Laboratório de Materiais/ CEFET- MG

Pode-se identificar que o diâmetro médio de Ca(OH)₂ é de 12,57 μm. Nesta amostra, pode-se observar que 10% da amostra possui granulometria menor que 1,3 μm e 10% da amostra possui granulometria maior que 32,92 μm.

A partir das análises de ambas as amostras fica claro que as distribuições são largas, com tamanhos variados e granulometria fina, favorável ao processo de sinterização no estado sólido.

Os resultados da análise da área superficial da amostra Al₂O₃ e Ca(OH)₂ estão dispostos na tabela 8 e tabela 9, abaixo.

Tabela 8 - Resultado da Área Superficial da Amostra de Al₂O₃.

Declive	54.030
Interceptação	3.844e-01
Coefficiente de correlação, r	0.999660
Constante C	141.569
Área Superficial	64.000 m ² /g

Fonte: Próprio autor.

Tabela 9 - Resultado da Área Superficial da Amostra de Ca(OH)₂.

Declive	274.190
Interceptação	5.354e+00
Coefficiente de correlação, r	0.999889
Constante C	52.210
Área Superficial	12.458 m ² /g

Fonte: Próprio autor.

A partir da análise dos resultados obtidos, observa-se que a amostra de Al₂O₃ possui área superficial maior que a amostra de Ca(OH)₂. É importante ressaltar que os valores, aparentemente elevados para reações em estado sólido, serão reduzidos no processo de homogeneização (moagem das matérias primas).

A caracterização por EDX permitiu a identificação dos elementos presentes das matérias primas utilizadas e confirmação da pureza dos reagentes.

As composições percentuais das amostras de alumina e de hidróxido de cálcio estão apresentadas na tabela 10 e 11, respectivamente.

Tabela 10 - Composição da Amostra Al₂O₃

Resultado Quantitativo	
Elemento	Quantidade
Al	98.931%
Ca	0.559 %
Ti	0.163 %
Ga	0.091 %
Sc	0.079 %
Lu	0.074 %
Zn	0.053 %
Cu	0.051 %

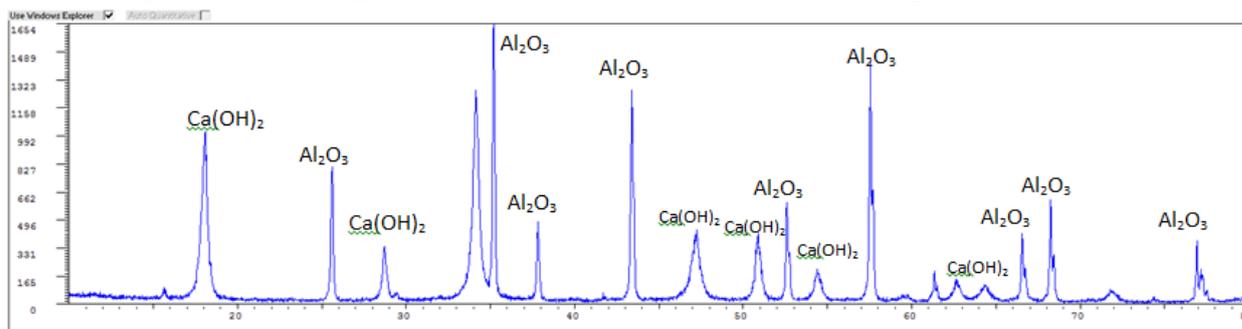
Tabela 11 - Composição da Amostra Ca(OH)₂

Resultado Quantitativo	
Elemento	Quantidade
Ca	99.833 %
Fe	0.074 %
Sr	0.069 %
Cu	0.020 %
Zr	0.004 %

Ambos reagentes apresentaram composição química com alto teor de pureza. A alumina com 98,9% e o hidróxido de cálcio com 99,8%. Na análise do óxido de alumínio observou-se a presença de cálcio que não prejudica a síntese, uma vez que a reação acontecerá com óxido de cálcio.

5.2 Fases Obtidas

Após a homogeneização por moagem foi feita uma análise da mistura antes da queima para promover as reações químicas. A figura 9 mostra o difratograma obtido com as duas fases principais presentes na matéria prima inicial, o óxido de alumínio (Al₂O₃) e o hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂).

Figura 9 - Difratograma da mistura entre as duas matéria primas.

Fonte: Próprio autor.

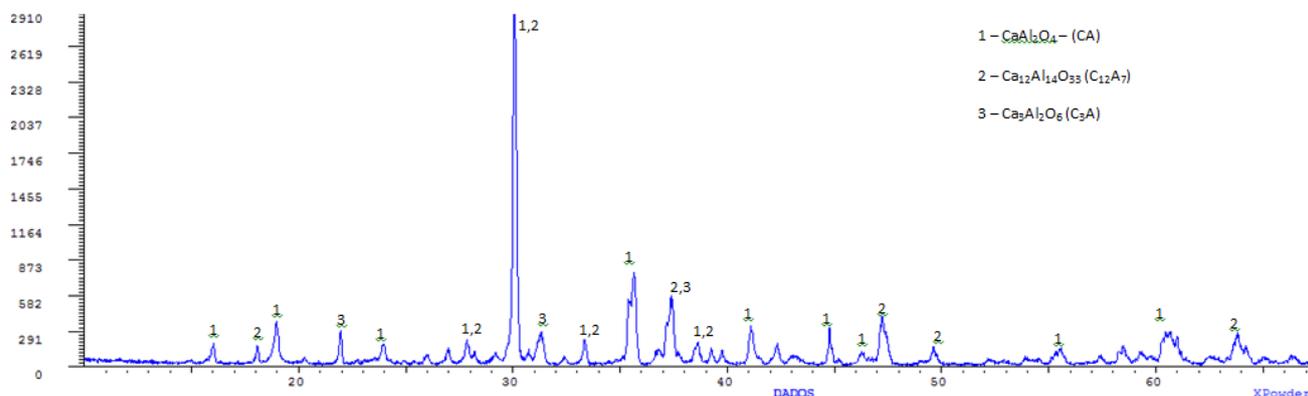
A partir desta análise foi possível verificar que na mistura não houve nenhuma reação e, portanto, os reagentes iniciais se mantiveram inalterados.

5.2.1 Caracterização por DRX

Após queima em elevadas temperaturas as fases obtidas foram identificadas e estão apresentadas na figura 10. Para todas as amostras os difratogramas foram semelhantes e, portanto, apenas um resultado será apresentado nesse trabalho.

Os difratogramas de raios X mostraram que a partir da mistura $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ca(OH)}_2$, utilizando-se os cálculos estequiométricos, houve a formação de três diferentes fases do cimento aluminoso.

Figura 10 - Difratograma da mistura $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ca(OH)}_2$ após queima.



Fonte: Próprio autor.

Analisando o DRX acima, foi possível identificar as fases CA, C_{12}A_7 e C_3A . Apesar de não ter sido obtido as fases isoladas, a fase CA foi a fase formada de maior quantidade. A sobreposição de picos dificultam a identificação das fases e por isto, em alguns pico específicos, onde ocorre este fenômeno de sobreposição, não foi possível quantificar as fases presentes.

O desafio encontrado foi a identificação das fases formadas que não podem ser encontradas nos bancos de dados de difrações de raios X tradicionais. Sendo assim, a identificação dos picos foi feita através de comparação e análise de trabalhos semelhantes encontrados na literatura.

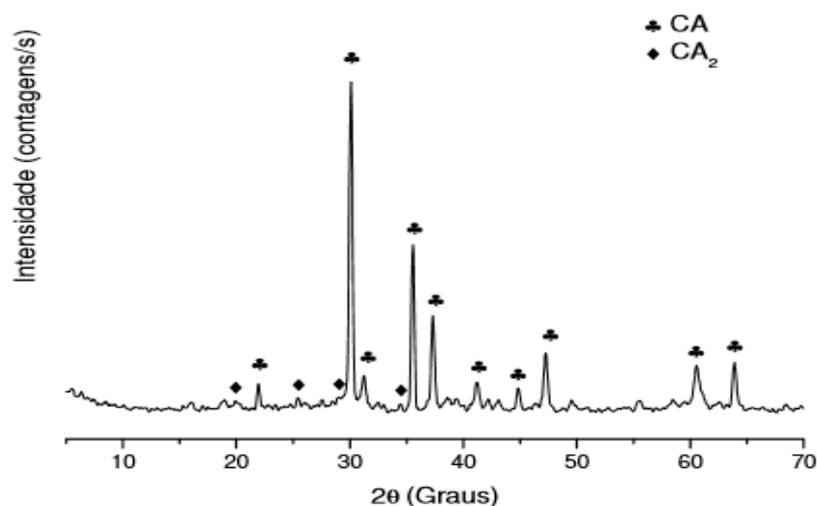
Após análises e comparações dos ângulos 2θ e das distâncias entre os planos cristalinos com as referências abaixo pode-se chegar ao resultado obtido na figura 10.

Iftekhhar et. al (2008) discute em seu trabalho a formação da fase CA a partir a combinação de CaCO_3 e Al_2O_3 variando-se parâmetros como a temperatura e tempo de aquecimento. Neste estudo, o autor mostra um gráfico contendo os resultados de uma difração de raios X de sua amostra destacando-se a presença da fase CA.

A partir deste resultado teórico foi possível uma comparação entre os resultados obtidos e identificar os picos da fase CA formados.

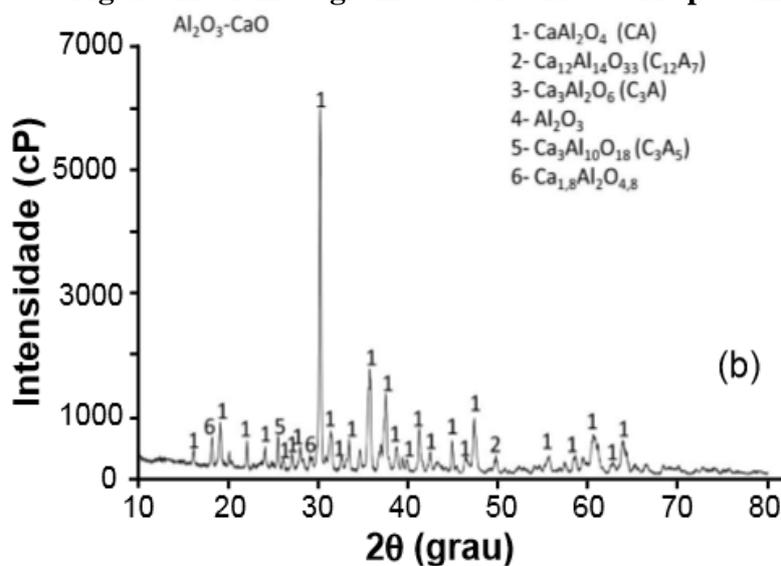
Alonso, L. (2011) e Andrade, T.L. (2014) que também visavam à formação de cimentos aluminosos em seus estudos, obtiveram difratogramas semelhantes conforme mostram as figuras 11 e 12.

Figura 11 - Difratograma de raios X do CA após sinterização.



Fonte: ANDRADE, T.L. et al. (2014).

Figura 12 - Difratograma de raios X do CA após sinterização.



Fonte: ALONSO, L.M., 2011.

Uma consequência importante da obtenção das fases de interesse isoladas é o fato de possibilitar que as suas propriedades individuais para aplicações biomédicas. A partir do conhecimento dessas propriedades, uma mistura mais adequada entre as fases pode ser proposta para melhor atender as necessidades do cimento odontológico ou ortopédico a base de CAC. Trabalhos futuros terão como objetivo a obtenção de cada fase separadamente variando-se as proporções estequiométricas e temperaturas de obtenção.

A obtenção por rota “seca”, no estado sólido, evitou a presença de CaO livre que causa a redução do tempo de pega além de elevar a temperatura de hidratação devido a reação do CaO com a água. O CaO não foi identificado em nenhum difratograma obtido.

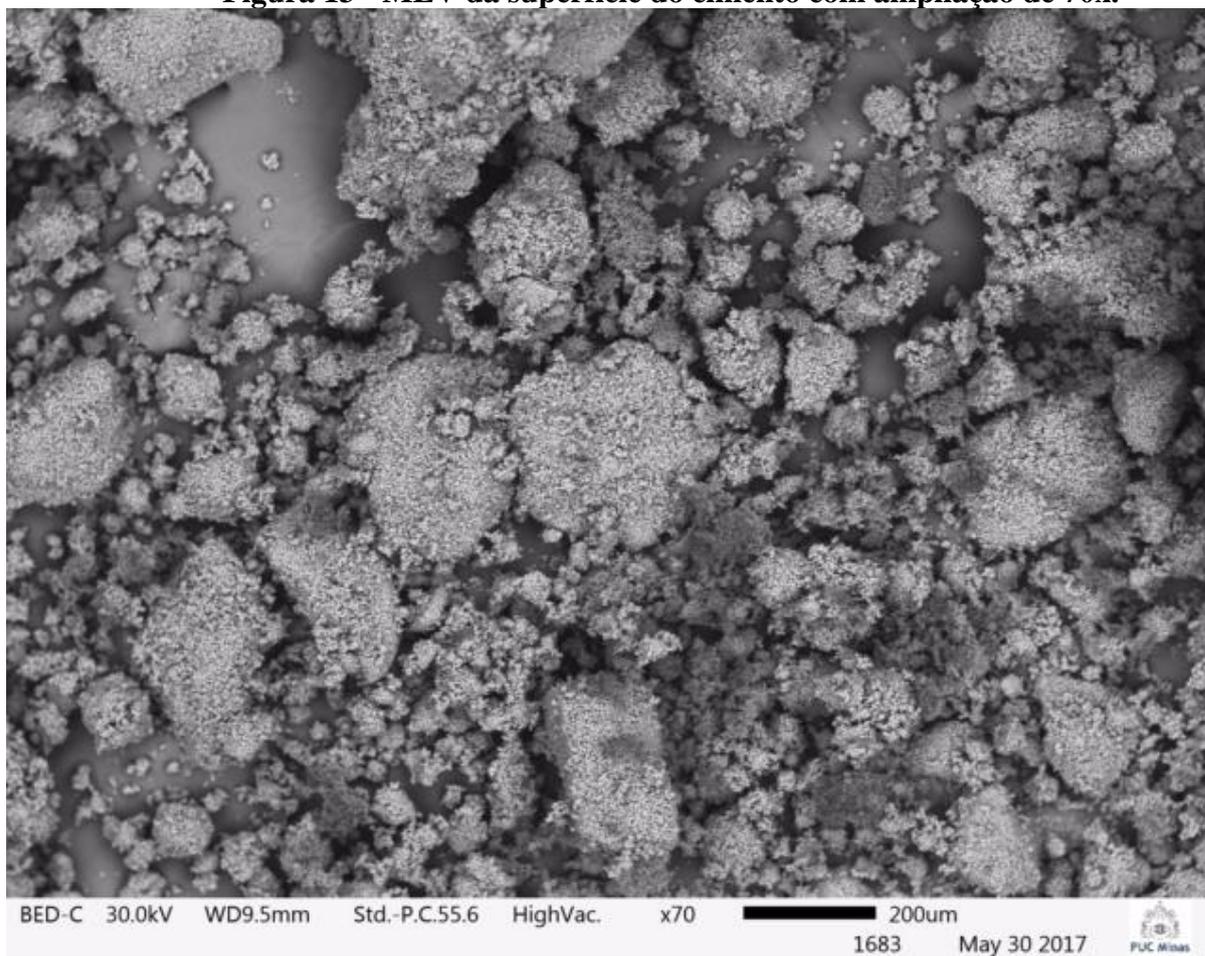
Cabe ressaltar que outra importante vantagem da síntese das fases de cimento de aluminato de cálcio a partir de materiais selecionados diz respeito à pureza do produto obtido, tendo em vista as aplicações pretendidas.

5.2.2 Caracterização por MEV

A análise qualitativa, por meio de MEV (figura 13), permitiu a avaliação da morfologia das partículas do cimento obtido. Pode-se observar partículas com formato isotrópico, de tamanhos irregulares com porosidade.

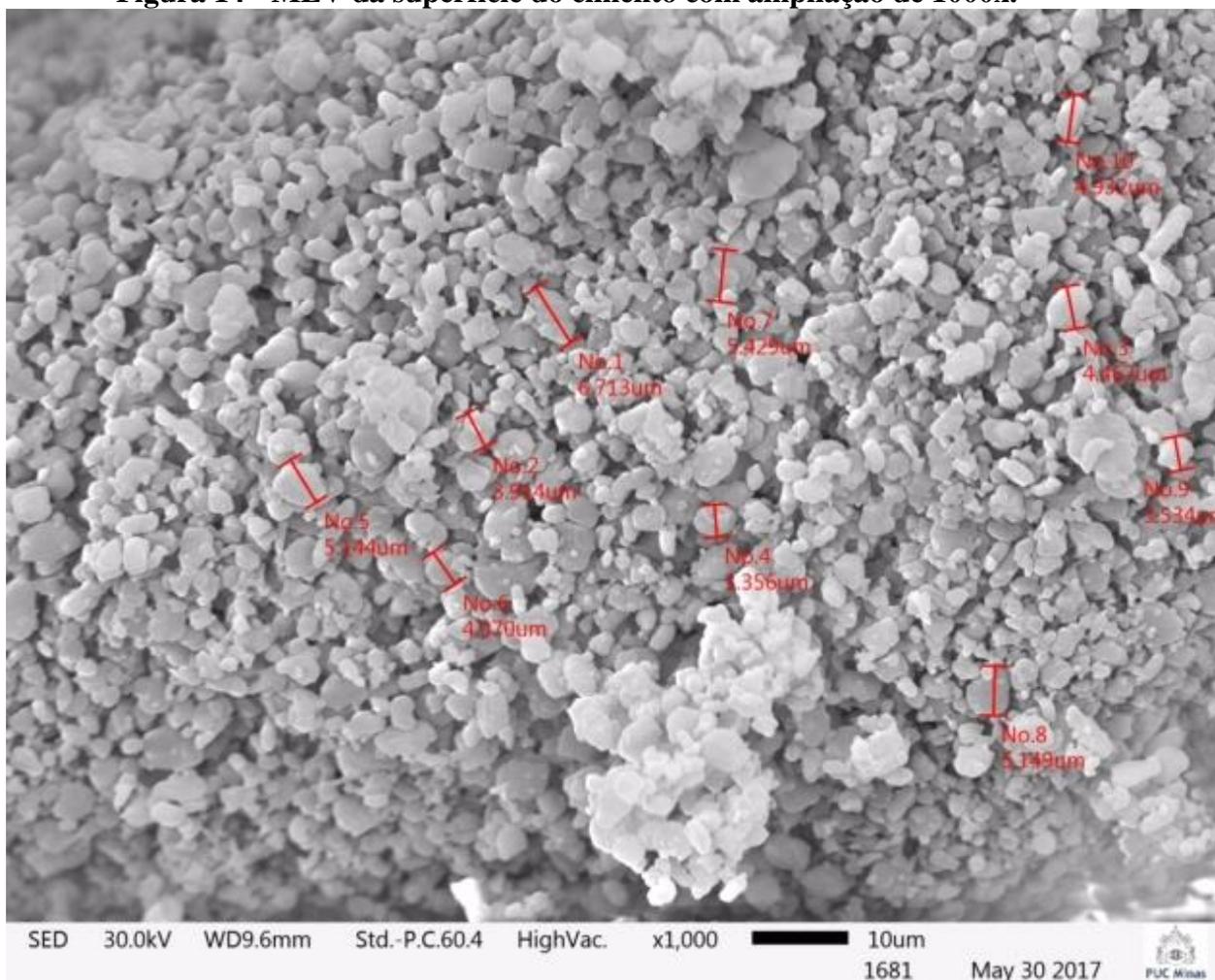
Na superfície do cimento (Figura 14), ampliação de 1000x, observou-se estrutura irregular com partículas de formatos arredondados e em formas de placas, com tamanho médio de 5 μm .

Figura 13 - MEV da superfície do cimento com ampliação de 70x.



Fonte: Próprio autor.

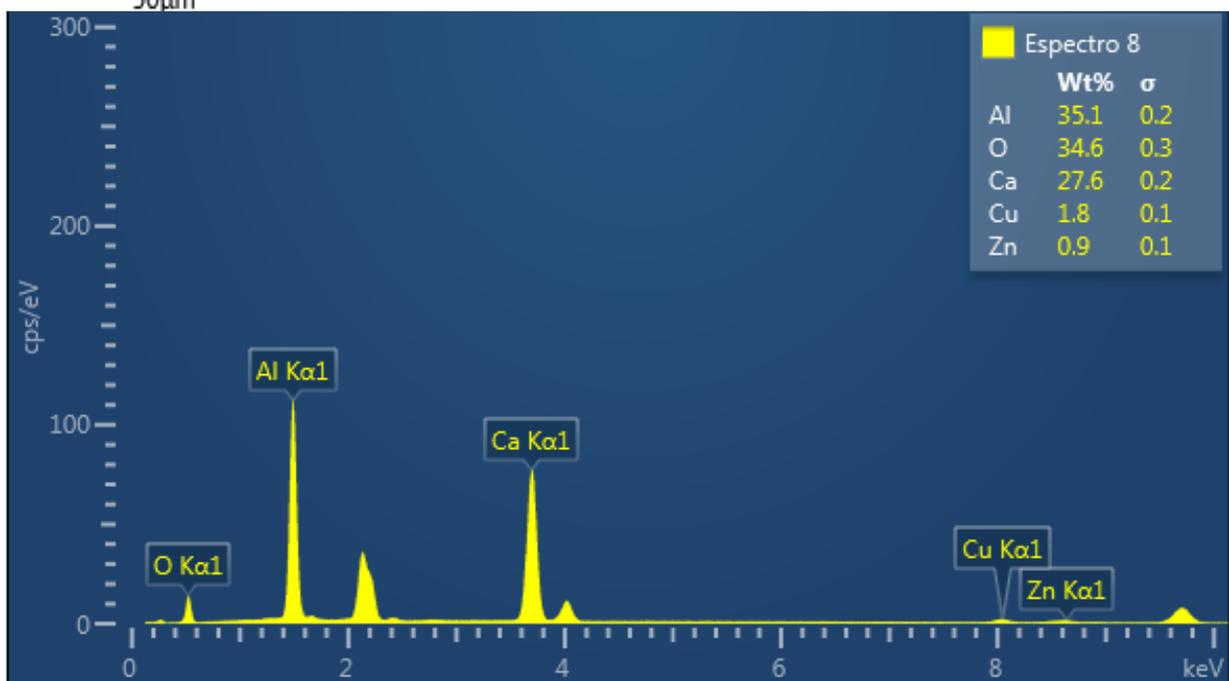
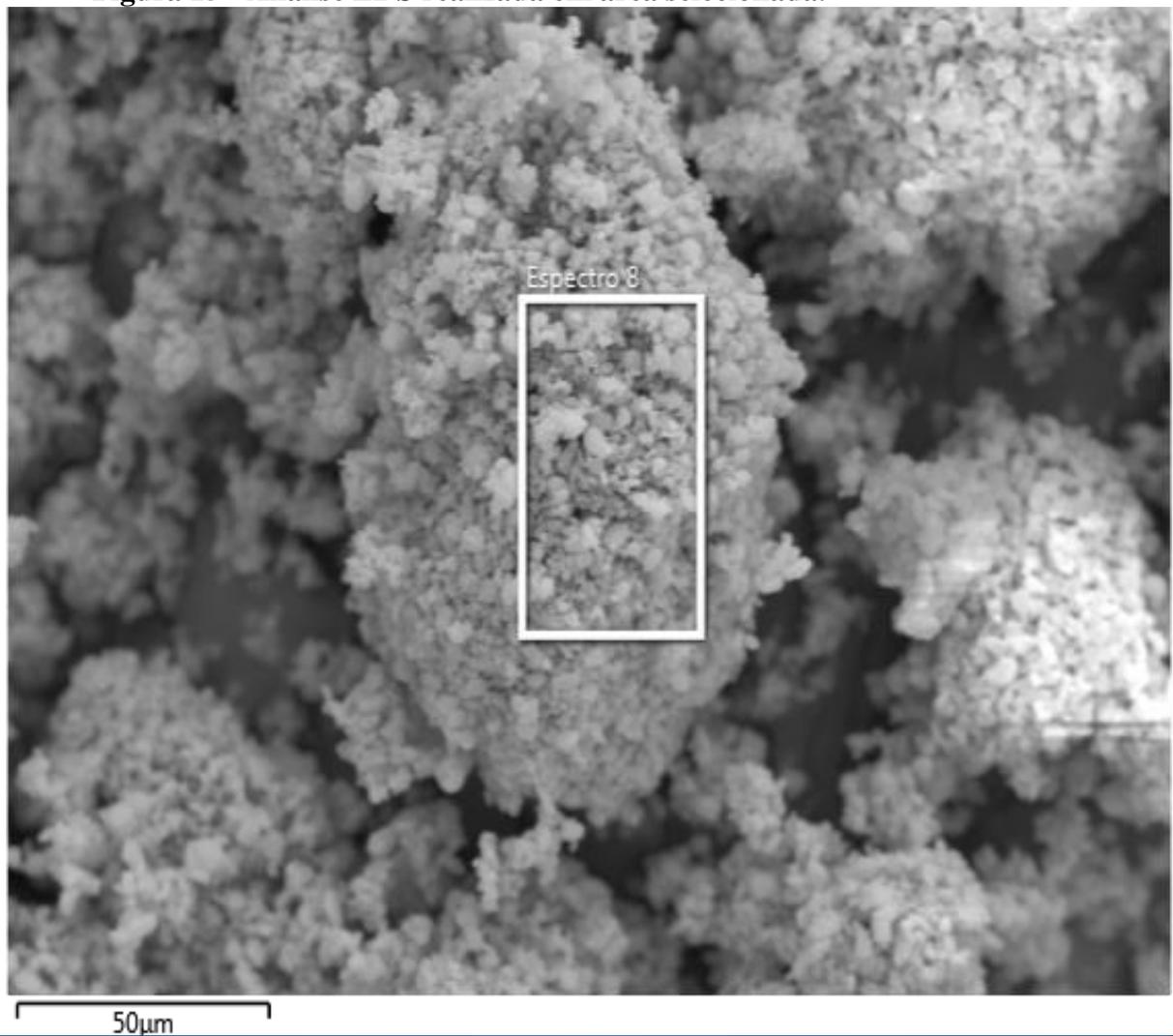
Figura 14 - MEV da superfície do cimento com ampliação de 1000x.



Fonte: Próprio autor.

Para caracterização química (EDS) presente no cimento aluminoso, foi realizada uma análise por área selecionada, representada na figura 15.

Figura 15 - Análise EDS realizada em área selecionada.

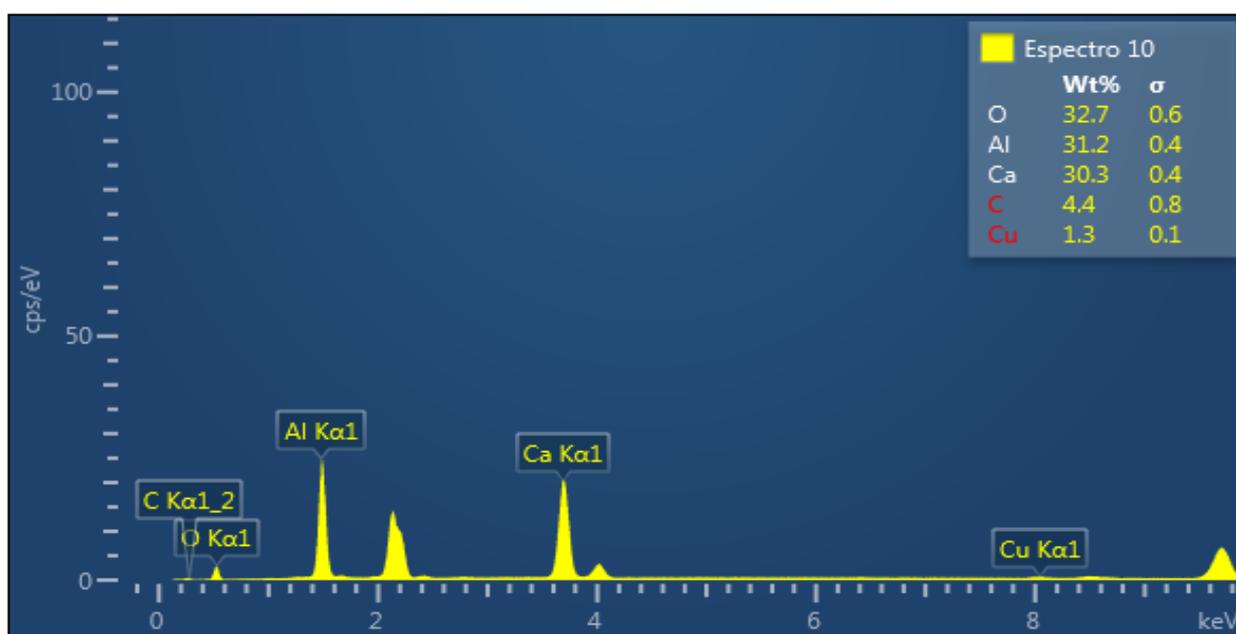
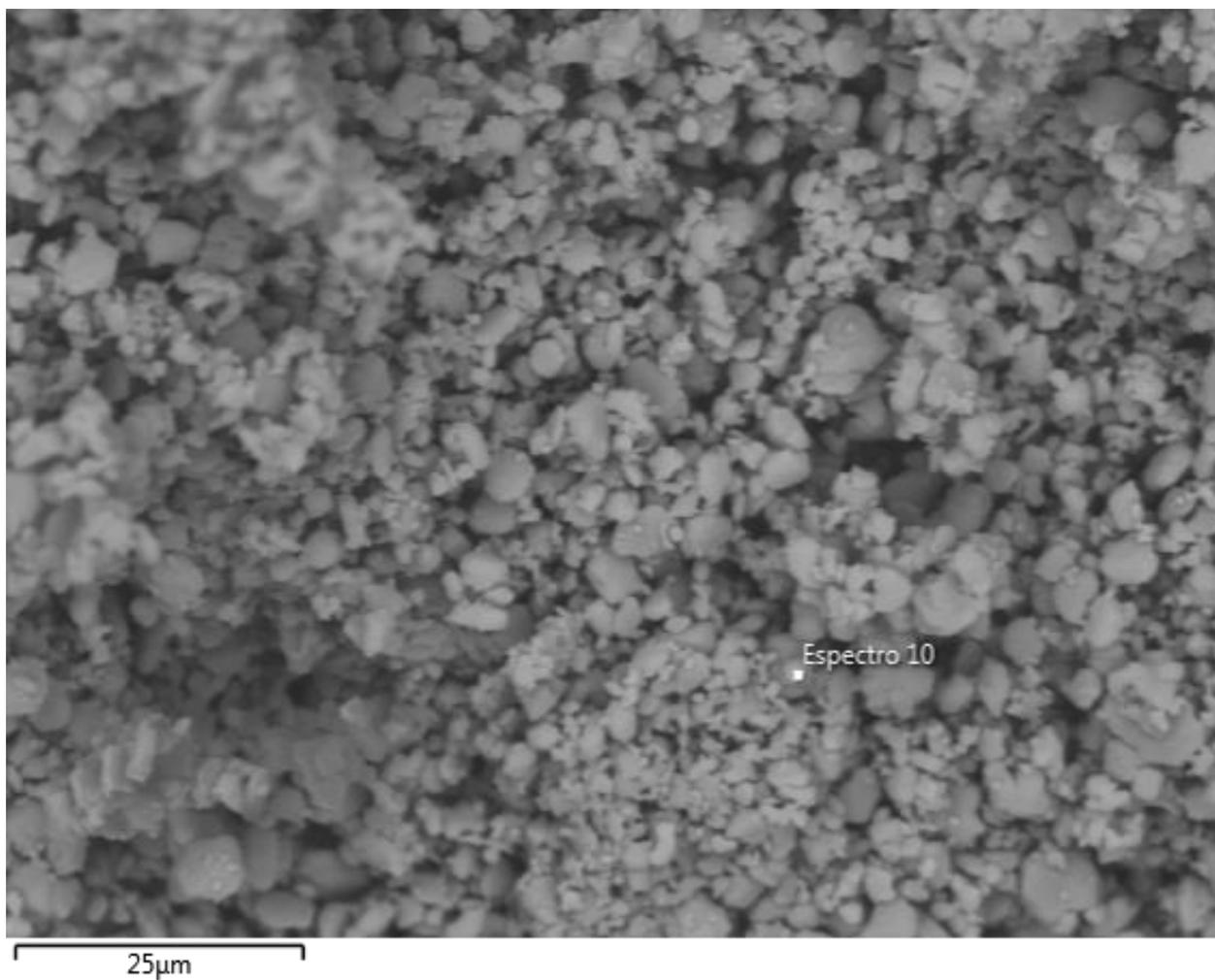


Fonte: Próprio autor.

Nesta área houve predomínio dos elementos que compõem o cimento obtido: alumínio, oxigênio e cálcio (total de, aproximadamente, 97%). Os outros elementos presentes são provenientes do porta amostra utilizado para a análise por MEV.

Na figura 16 está representada a análise pontual realizada na amostra do cimento aluminoso.

Figura 16 - Análise pontual de EDS.



Fonte: Próprio autor.

Em todas as análises foram identificadas a presença de alumínio, cálcio e oxigênio, elementos presentes no cimento aluminoso. O teor de carbono é devido a fita condutora de elétrons utilizada para fixar as partículas da amostra e o cobre e zinco os elementos presentes no porta amostra do MEV.

Observou-se o predomínio dos componentes do cimento aluminoso (Al, O e Ca), com porcentagens acima de 97% no total que corrobora os resultados obtidos através de difração de raios X para identificação das fases.

6. CONCLUSÃO

Os reagentes utilizados neste trabalho foram adequados para um produto final de alta pureza.

A partir da rota por reação no estado sólido, foi possível a produção das fases de cimento de aluminato de cálcio.

A síntese das fases no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ca(OH)}_2$ possibilitou a produção das fases de interesse (CA, C_3A e C_{12}A_7).

Para novos trabalhos, sugere-se um enfoque para produção das fases isoladas para que seja possível a avaliação das propriedades individuais destas. Após este conhecimento, deve-se propor uma mistura ideal, visando um equilíbrio das propriedades físico-químicas, mecânicas e bioquímicas do aluminato de cálcio para aplicação na odontologia.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALONSO, L.M. Avaliação de cimentos ósseos de Fosfatos de Cálcio com adições de Aluminato e Silicato de Cálcio. Porto Alegre: UFRGS, 2011.

ANDRADE, T. L. *et al.* Otimização da síntese das fases de cimento de aluminato de cálcio para fins biomédicos. *Cerâmica* 60, S. José dos Campos, p.88-95, 2014.

ANDRADE, T.L. *et al.* Avaliação da influencia de diversos compostos nas propriedades de cimento de aluminato de cálcio visando sua aplicação como biomaterial. S. José dos Campos: Univap, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA (São Paulo). Informações Técnicas - Matérias-Primas Sintéticas: Cimento Aluminoso. 2011.

BUGARIN JÚNIOR, João Geraldo; GARRAFA, Volnei. Bioética e biossegurança: uso de biomateriais na prática odontológica. *Revista de Saúde Pública*, [s.l.], v. 41, n. 2, p.223-228, abr. 2007.

CARTAXO, J. M. *et al.* Síntese de alumina- α utilizando acetato de alumínio. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, João Pessoa – Paraíba, v. 3, n. 6, p.194-197, set. 2011.

CAZARRÉ, Marieta (Ed.). Expectativa de vida aumentou 5 anos entre 2000 e 2015, diz relatório da OMS. 2016.

Changqing Hong, Xinghong Zhang, Jiecai Han, Songhe Meng and Shanyi Du (2012). Synthesis, Microstructure and Properties of High-Strength Porous Ceramics, *Ceramic Materials - Progress in Modern Ceramics*, Prof. Feng Shi (Ed.), InTech.

DEE, Kay C.; PULEO, David A.; BIZIOS, Rena. *Tissue- Biomaterial Interactions*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2002. 228 p.

ENGIOBRA. Cimento De Aluminato De Cálcio. Disponível em: <<http://engiobra.com/cimento-de-aluminato-de-calcio/>>. Acesso em: 17 jun. 2016.

GARCIA, J. R.; OLIVEIRA, I. R. de; PANDOLFELLI, V. C.. Processo de hidratação e os mecanismos de atuação dos aditivos aceleradores e retardadores de pega do cimento de aluminato de cálcio. *Cerâmica* 53, São Carlos, p.42-56, 2007.

Iftekhar, S. *et al.* Phase formation of CaAl_2O_4 from CaCO_3 - Al_2O_3 powder mistures. Estocolmo, Suécia: Stockholm University, 2008.

LEITE, V. *et al.* Influência da homogeneização das matérias-primas na produção de hexaluminato de cálcio. In: Encontro Latino Americano de Iniciação Científica 20., 2016, São José do Campos.

LÖÖF, J. Calcium-Aluminate as Biomaterial: Synthesis, Design and Evaluation. 2008. 88 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia, Uppsala Universitet, Uppsala, 2008.

LUZ, A. P.; BORBA, N. Z.; PANDOLFELLI, V. C.. Evolução da resistência mecânica e dos produtos de hidratação de um cimento de aluminato de cálcio, visando sua aplicação em endodontia. *Cerâmica* 60, São Carlos, p.192-198, nov. 2014.

M. Lotfi, M. Nejib and M. Naceur (2013). Cell Adhesion to Biomaterials: Concept of Biocompatibility, *Advances in Biomaterials Science and Biomedical Applications*, Prof. Rosario Pignatello (Ed.), InTech.

Nanomedicine, Prof. Rosario Pignatello (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/24118.

National Institutes of health consensus development conference. Clinical Applications of Biomaterials. 1982. Disponível em: <<https://consensus.nih.gov/1982/1982Biomaterials034html.htm>>. Acesso em: 28 maio 2016.

OLIVEIRA, I. R. *et al.* Avaliação da produção de cerâmica microporosa por meio do uso de alumina calcinada e diferentes fontes de cálcio. 59º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Barra dos Coqueiros, p.1394-1405, maio 2015.

Pandolfelli; Oliveira; Jawbwtl. Aluminous Cement-Based Composition For Application in Endodontics and Cementitious Product Obtained Thereof. BR n° PI0704502-6, 27 out. 2010, 17 nov. 2011. 2011.

P&S MARKET RESEARCH. Global Biomaterial Market Expected to Grow at 16.1% CAGR During 2016. New York City, NY. Jul, 2016.

PARR, Christopher *et al.* THE IMPACT OF CALCIUM ALUMINATE CEMENT HYDRATION UPON THE PROPERTIES OF REFRACTORY CASTABLES. Technical Paper, Ako, Japan, p.1-17, set. 2004.

POMPEU, L. L. M. F. *et al.* Aluminatos de cálcio e seu potencial para aplicação em endodontia e ortopedia. *Cerâmica* 59, São Carlos, p.216-224, 2013.

Selestina Gorgieva and Vanja Kokol (2011). Collagen- vs. Gelatine-Based Biomaterials and Their Biocompatibility: Review and Perspectives, *Biomaterials Applications for*

SMITH, A. *et al.* Ultrasonic characterization of model mixtures of hydrated aluminous cement. *Journal Of Materials Science*, [s.l.], v. 37, n. 18, p.3847-3853, 2002. Springer Science + Business Media.

SOUZA, Sheila P. M. C. de *et al.* Determinação do teor de cálcio em comprimido à base de lactato de cálcio utilizado no tratamento da osteoporose. *Química Nova*, [s.l.], v. 35, n. 7, p.1355-1359, 2012. FapUNIFESP (SciELO).

TEMUUJIN, J. *et al.* Effect of mechanochemical treatment on the syntesis of calcium dialuminate. Ulaanbaatar: Mongolian Academy of Sciences, 2000.

UFIMTSEV, V. M.; GULYAEV, A. A.; KAMENSKIKH, V. A.. Mini-technology for obtaining aluminous cement. *Refract Ind Ceram*, [s.l.], v. 53, n. 4, p.250-253, nov. 2012. Springer Science + Business Media.

V. V. Ivanov, A. S. Kaygorodov, V. R. Khrustov and S. N. Pararin (2012). Fine Grained Alumina-Based Ceramics Produced Using Magnetic Pulsed Compaction, *Ceramic Materials - Progress in Modern Ceramics*, Prof. Feng Shi (Ed.), InTech.

VALLET-REGÍ, M. Ceramics for medical applications. *Journal Chemical Society, Dalton Transactions*, The Royal Society of Chemistry, p. 97-108, 2001.

Waleed Elshahawy (2011). Biocompatibility, *Advances in Ceramics - Electric and Magnetic Ceramics, Bioceramics, Ceramics and Environment*, Prof. Costas Sikalidis (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/18475.