

UNIVERSIDADE FEDERAL DO VALE DO SÃO FRANCISCO PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Amanda Alves Barbosa

ESTUDO DA CONVERSÃO QUÍMICA DE COMPÓSITOS A BASE DE GESSO EM HIDROXIAPATITA

Juazeiro-BA 2012



PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

PGCM - UNIVASF

Amanda Alves Barbosa

ESTUDO DA CONVERSÃO QUÍMICA DE COMPÓSITOS A BASE DE GESSO EM HIDROXIAPATITA

Dissertação apresentada a Pós-graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Vale do São Francisco -UNIVASF, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

> Orientador: Prof. Dr. Alan C. da S. Dantas Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Andréa V. Ferraz

Juazeiro-BA 2012

Dedico este trabalho a minha mãe, Maria do Socorro, ao meu irmão, Alex (em *memória*), a minha irmã, Adriana, minha sobrinha, Bruna, meu cunhado, Fábio e ao meu amor Giovani, por fazerem parte da minha vida.

Agradecimentos

A Deus por ter me dado oportunidade e força para finalizar mais uma etapa da minha vida.

A minha mãe por me ensinar o caminho correto e por estar sempre ao meu lado me apoiando.

A minha irmã, sobrinha e cunhado, pelo carinho e companheirismo de sempre.

Ao meu noivo, pelo amor, carinho, compressão e dedicação que recebi, e sem os quais não teria vivido.

A minha querida orientadora, Prof^a. Andréa Ferraz, pela orientação, paciência, amizade, dedicação, companheirismo e principalmente pelos ensinamentos transmitidos, sem os quais, este trabalho não teria sido possível.

Ao meu orientador, Prof. Alan Dantas, pela orientação, por todos os ensinamentos e pela amizade durante o desenvolvimento deste trabalho.

A Indústria Gesso Mineral pelo fornecimento do gesso utilizado nesta pesquisa.

A Prof^a. Letícia, pela amizade, colaboração nos seminários e pelo fornecimento dos polímeros, PHB e PVA, utilizados nesta pesquisa.

Ao meu querido amigo Guilherme, pela amizade e pela ajuda no laboratório, além do desenvolvimento do sistema de aquecimento.

A Prof^a. Débora dos Anjos do IF-Sertão, pelos conhecimentos transmitidos na graduação e pelas análises de FTIR e DRX das minhas amostras.

A Prof^a. Carmem, por permitir a utilização do Laboratório de Solos e do Fotocolorímetro.

A Pablo, técnico em Química, pela ajuda na análise da concentração de fósforo nas amostras de HAp.

A Ginetton, pela ajuda e paciência durante os experimentos de síntese da HAp no Laboratório de Química.

A Jacinto, pela paciência e pelas infinitas análises de MEV.

A todos os professores do IPCM, Alan, Helinando, Nikifor, Wagner, Télio, Márcio e Aníbal, pelos ensinamentos.

A Hugo Padilha da Petrodiesel, pela amizade e tempo dedicado a usinagem dos parafusos.

Ao Prof. Luciano Ribeiro, por permitir a utilização do Laboratório de Farmacologia e da estufa, para as análises in-vitro.

Ao Prof. Isnaldo, pela amizade e colaboração nos seminários.

Ao Prof. Nelson, pela amizade e por me ensinar a usar a máquina de ensaios mecânicos. Aos técnicos da Oficina Mecânica, Taasiel e Francimário, pela amizade e colaboração na realização das atividades relativas à oficina.

Dissertação de Mestrado – Pós-Graduação em Ciência dos Materiais- UNIVASF

Ao companheiro de estudo, Thiago, pela amizade e as diversas ajudas prestadas no decorrer deste trabalho.

Aos colegas de laboratório, Indira, Giovani, James e Diego, pela amizade e companheirismo.

A Ricardo, pela amizade e por desenvolver o sistema de aquecimento para minhas análises.

A Tales, pela amizade e pelos desenhos de parafusos, desenvolvidos no SolidWork.

A Dona Zezé, pela amizade, conselhos e descontração proporcionada pelas nossas conversas, e também por manter o laboratório sempre limpo.

Aos meus colegas de turma, Ariadne, Ericleiton, Nilton, Thiago, Eduardo, Cícero, Jaderson, Geciane e Georgenes, pelo companheirismo e pelos momentos de alegria e também de angustia vividos por nós.

Aos novos colegas de mestrado, Francisco e Jorge Maurício, pela amizade e alegria proporcionada pelas nossas conversas.

A Denise, Márcia e Renata por facilitarem a parte burocrática do IPCM.

A CAPES, pelo apoio financeiro.

A todos o meu muito obrigada!

Resumo

Neste trabalho foram desenvolvidos corpos sólidos de hidroxiapatita (HAp), HAp/Polihidroxibutirato (PHB) e HAp porosa. Estes foram obtidos inicialmente pelo preparo de compósitos Gesso/PHB e Gesso/Polivinil álcool (PVA), variando a razão água/gesso. A HAp foi sintetizada por meio de conversão química do gesso e dos compósitos gesso/polímeros em solução (NH₄)₂HPO₄ 0,5 mol.L⁻¹ e meio alcalino, NH₄OH 6,0 mol.L⁻¹, para controle do pH mantido entre 6,0-9,0. Parâmetros como temperatura e tempo de reação foram estudados. Os melhores resultados foram obtidos na temperatura de 100°C em 36 horas de reação, onde foi evidenciada uma total conversão do gesso em HAp. Os compósitos antes e depois da conversão em HAp, foram caracterizados por diferentes técnicas, tais como, Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Difratometria de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). Por meio dos espectros de FTIR identificou-se os grupos SO_4^{2-} característicos do compósito Gesso/Polímero e o grupo PO₄³⁻ conferido à estrutura química da HAp, mostrando conversão do gesso em HAp. Além disso, difratogramas de DRX apresentaram picos de difração associados à fase HAp e as imagens do MEV mostraram uma considerável alteração na morfologia das amostras. Ensaios mecânicos foram realizados para os diferentes compósitos, onde foram observadas resistências mecânicas à compressão e flexão iguais a 4,0 \pm 026 MPa e 0,16 \pm 0,009 MPa, respectivamente para porosidade geométrica de 76%.

Abstract

In this work we developed solid bodies of hydroxyapatite (HAp), HAp/polyhydroxybutyrate (PHB) and porous HAp from gypsum composite. These were obtained by the preparation of composite gypsum/PHB and gypsum/polyvinyl alcohol (PVA), varying the ratio w/g. The HAp was synthesized by chemical conversion of the gypsum and composites gypsum/polymer in a solution $(NH_4)_2$ HPO₄ 0.5 mol.L⁻¹ in alkaline medium, NH₄OH 6.0 mol.L⁻¹ was used to the control of the pH values 6.0 to 9.0. Parameters such as temperature and reaction time were studied. The best results were obtained at 100 ° C within 36 hours of reaction. The composites before and after conversion to HAp, were characterized by different techniques, such as, Spectroscopy Fourier Transform Infrared (FTIR), X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Spectroscopy Dispersive (EDS). Through FTIR was identified SO_4^{2} -groups characteristic of the composite gypsum/polymer, were substituted for PO_4^{3-} group typical of the chemical structure of HAp, showing conversion of gypsum in HAp. Furthermore, the presented XRD diffraction peaks associated with the phase HAp and SEM pictures showed a considerable change in the morphology of the samples. Mechanical tests were performed for the various composites. Where the samples reached compressive strength of 4,0 \pm 0,26 MPa and flexural strength of 0,16 \pm 0,009 MPa, for a geometric porosity of 76%.

| LISTA DE FIGURAS | X |
|---|----------|
| LISTA DE TABELAS | XIII |
| LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS | XIV |
| 1-INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1- Objetivo | 3 |
| 1.1.1- Objetivos Específicos | 3 |
| 2-REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 4 |
| 2.1-Gesso | 4 |
| 2.1.1- Origem e Formação | 4 |
| 2.1.2-Exploração Mundial e Brasileira | 6 |
| 2.1.3- Propriedades e Microestrutura | 9 |
| 2.1.4-Conversão do Hemihidrato em Gipsita | 10 |
| 2.2-Polihidroxibutirato - (PHB) | 13 |
| Propriedades e Aplicações | 14 |
| 2.2.3- Polivinil Álcool - (PVA) | 16 |
| 2.3- PROPRIEDADES DOS BIOMATERIAIS | 17 |
| 2.3.1-Estrutura e Processamento da Hidroxiapatita (HAp) | 18 |
| Propriedades e Principais Aplicações da HAp | 21 |
| 2.4-Prototipagem Rápida | 22 |
| 2.5- TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS NESTE TRABALHO | 24 |
| 2.5.1- Caracterização Microestrutural | 24 |
| Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier -(FTIR) | |
| Difratometria de Raios-X - (DRX) | 25 |
| Espectroscopia Eletronica de Variedura- (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva- (EDS) | 20 28 |
| 2 5 2- Caracterização Mecânica | |
| Ensaio de Resistência à Compressão. | |
| Ensaio de Resistência à flexão | |
| 3-PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL | 31 |
| 3.1- PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS MONOLÍTICAS DE GESSO | 31 |
| 3.1.2-Obtenção e avaliação da trabalhabilidade da pasta | 32 |
| 3.2- PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS DE G/PHB E G/PVA | 35 |
| 3.3- CONVERSÃO QUÍMICA DO GESSO E COMPÓSITOS GESSO/POLÍMEROS EM HAP | 36 |
| 3.3.1-Conversão do gesso em hidroxiapatita (HAp) | 36 |
| 3.3.2-Estudo da concentração do fósforo no processo de conversão do gesso em hidroxiapatita | 38 |
| 3.3.3-Obtenção dos compósitos HAp/PHB e HAp porosa a partir dos compósitos G/PHB e G/PVA | 42 |
| 3.4- USINAGEM DE PROTÓTIPOS A PARTIR DE CORPOS SÓLIDOS DE COMPÓSITOS GESSO/POLÍMEROS | 43 |
| 3.4.1-Desenho dos protótipos em um programa computacional | 43 |
| Usinagem de parafusos e conversão destes em HAp | 43 |
| 4- RESULTADOS | 46 |
| 4.1- CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS | 46 |
| 4.1.1- Pó de gesso β - (CaSO ₄ . 0,5H ₂ O) | 46 |
| 4.1.2- Gesso dihidratado - (CaSO ₄ . 2H ₂ O) | 49 |
| 4.1.3- Polímero polihidroxibutirato - (PHB) | 54 |
| 4.1.4- Polímero polivinil álcool - (PVA) | 56 |
| 4.2-CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS GESSO/POLÍMERO | 58 |

Índice

| 4.2.1- Compósito Gesso e Polihidroxibutirato - (G/PHB) | 58 |
|--|-----|
| 4.2.2- Compósito Gesso e Polivinil álcool - (G/PVA) | 61 |
| 4.3-CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS SÓLIDOS DE HAP | 65 |
| 4.3.1- Conversão de blocos de gesso em HAp | 65 |
| 4.3.2- Análise da concentração de fósforo em amostras G/HAp | 79 |
| 4.3.3- Conversão química do compósito G/PHB em HAp/PHB | 81 |
| 4.3.4- Corpo sólido de HAp porosa obtido a partir do compósito G/PVA | 84 |
| 4.4- USINAGEM DE PARAFUSOS EM TORNO MECÂNICO A PARTIR DOS COMPÓSITOS G/PHB E G/PVA | 87 |
| 5-DISCUSSÃO | 88 |
| 5.1-CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS | |
| 5.1.1-Caracterização do hemihidrato β (CaSO ₄ .0,5H ₂ O) | 88 |
| 5.1.2-Caracterização do dihidrato (CaSO ₄ .2,0H ₂ O) | 88 |
| 5.1.3-Caracterização dos polímeros (PHB e PVA) | |
| 5.2-CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS GESSO/POLÍMERO | 90 |
| 5.2.1-Caracterização do compósito G/PHB | 90 |
| 5.2.1-Caracterização do compósito G/PVA | 91 |
| 5.2.2-Remoção do PVA do compósito G/PVA | 92 |
| 5.3-ESTUDO DA CONVERSÃO QUÍMICA DE BLOCOS DE GESSO DIHIDRATADO EM HAP | 93 |
| 5.3.1-COMPREENSÃO DO PROCESSO DE CONVERSÃO QUÍMICA DO GESSO EM HAP | 98 |
| 5.3.2- Conversão de corpos sólidos do compósito G/PHB em HAp/PHB | 103 |
| 5.3.3- Conversão de corpos sólidos do dihidrato poroso em HAp porosa | 104 |
| 5.4- USINAGEM DE PROTÓTIPOS E CONVERSÃO DESTES EM HAP. | 105 |
| 6- CONCLUSÃO | 106 |
| 7.PERSPECTIVAS | 107 |
| 7-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 108 |

Lista de figuras

| FIGURA 2. 1-VARIEDADES DE GIPSITA EXTRAÍDAS DO GIPSO PARA FABRICAÇÃO DE GESSO (A) COCADINHA (B) | |
|---|---------|
| JOHNSON E ESTRELINHA (C) ALABASTRO D) SELENITA E (E) ANIDRITA. (BALTAR ET AL. 2006; CANUT, | |
| 2006;) | 4 |
| FIGURA 2. 2– DIAGRAMA EM BLOCOS DE OBTENÇÃO DA GIPSITA | 5 |
| FIGURA 2. 3 – ETAPAS DE DESIDRATAÇÃO DA GIPSITA PARA DIFERENTES TEMPERATURAS | 8 |
| FIGURA 2. 4- ARRANJO CRISTALINO DO MINERAL GIPSITA. ADAPTADO DE (CANUT, 2006) | 9 |
| FIGURA 2. 5- DIAGRAMA REPRESENTANDO O PROCESSO DE HIDRATAÇÃO DO GESSO. ADAPTADO DE (ANTUNES, 1999). | 11 |
| FIGURA 2. 6- FÓRMULA ESTRUTURAL DO MONÔMERO DO PHB | 13 |
| Figura 2. 7- a) -PHB visualizado no interior da bactéria (Junior, 2008) e b) Grânulos de PHB | |
| PURIFICADO. | 13 |
| FIGURA 2. 8- ESTRUTURA DA HIDROXIAPATITA AO LONGO DO EIXO C. ADAPTADO DE (ELLIOTT E WILSON, 2002 | 2). |
| | 19 |
| FIGURA 2. 9- ESQUEMA PARA A PRODUCÃO DE PROTÓTIPOS. (MEURER ET AL. 2003) | 23 |
| FIGURA 2. 10- ESQUEMA DE USINAGEM POR TORNEAMENTO DA PECA (SILVEIRA, 2007). | 23 |
| FIGURA 2. 11- MODOS VIBRACIONAIS MOLECULARES, ADAPTADO DE (SKOOG ET AL. 2002) | 25 |
| Figura 2. 12-Difração de raios-X. Adaptado de (Callister e William, 2008) | 26 |
| Figura 2–13- Esquema de funcionamento do MEV. Adaptado de (Dedavid et al) | 27 |
| FIGURA 2, 15' ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DE UM ESPECTROFOTÔMETRO. ADAPTADO DE (SKOOG ET AL. 20 | 02) |
| | 28 |
| | 20 |
| | |
| FIGURA 3. 1- ESQUEMA PARA AVALIAÇÃO DE INÍCIO E FIM DE PEGA, SEGUNDO A NORMA DIN 1168. (ANTUNES, 1999). | , 33 |
| FIGURA 3. 2- A) DESENHO DO MOLDE CILÍNDRICO; B) DESENHO DO MOLDE RETANGULAR; C) CORPO DE PROVA | |
| CILÍNDRICO DE GESSO E D) CORPO DE PROVA RETANGULAR DE GESSO. | 33 |
| FIGURA 3. 3- A) MÁQUINA UNIVERSAL DE ENSAIOS MECÂNICOS; B) ENSAIO DE COMPRESSÃO E C) ENSAIO DE | |
| FLEXÃO. | 34 |
| FIGURA 3. 4- DIAGRAMA EM BLOCOS DO PROCESSO DE PRODUCÃO DE CORPOS SÓLIDOS DE HAP | |
| FIGURA 3. 5- MONTAGEM EXPERIMENTAL UTILIZADA NOS ENSAIOS DE CONVERSÃO OUÍMICA DO GESSO EM | |
| HIDROXIAPATITA. EM DESTAQUE, O BALÃO DE DUAS BOCAS CONTENDO ELETRODO E TERMÔMETRO. | |
| FIGURA 3. 6- CORPOS-DE-PROVA: A) FORMA CILÍNDRICA, APÓS ENSAIO DE CONVERSÃO; B) FORMA RETANGULA | 4R, |
| ANTES DO ENSAIO DE CONVERSÃO. | 38 |
| FIGURA 3. 7- DIAGRAMA EM BLOCOS MOSTRANDO O PROCESSO UTILIZADO NA VERIFICAÇÃO DA CONCENTRAÇÃ | ĂΟ |
| DE FÓSFORO NOS BLOCOS DE G/HAP | 39 |
| FIGURA 3. 8- AMOSTRAS OBTIDAS POR MEIO DA REAÇÃO 1, ONDE SÃO OBSERVADOS OS DIFERENTES ESTÁGIOS | DE |
| CONVERSÃO DO GESSO EM HAP, DE ACORDO COM OS RESPECTIVOS TEMPOS DE ENSAIO | 41 |
| FIGURA 3. 9- DIAGRAMA EM BLOCOS, MOSTRANDO O PREPARO DOS BLOCOS DE HAP/PHB E HAP POROSA, A | |
| PARTIR DOS CORPOS SÓLIDOS FORMADOS POR COMPÓSITOS (GESSO/POLÍMERO) | 42 |
| FIGURA 3. 10- DESENHOS TRIDIMENSIONAIS DE PARAFUSOS, DESENVOLVIDOS NO PROGRAMA COMPUTACIONA SOLIDWORKS 2010. | L 43 |
| FIGURA 3. 11- A) TORNO CNC UTILIZADO NA USINAGEM DE PROTÓTIPOS: B) TARUGO SENDO TORNEADO PARA | |
| OBTENCÃO DO PARAFUSO. | 44 |
| FIGURA 3, 12- DESENHOS TRIDIMENSIONAIS DO SOLIDWORKS 2010 E RESPECTIVOS PARAFUSOS USINADOS A | |
| PARTIR DOS COMPÓSITOS GESSO/POLÍMERO | 44 |
| FIGURA 3, 13- PROCESSO PARA RETIRADA DO PVA DOS PARAFUSOS OBTIDOS DO COMPÓSITO G/PVA EM | |
| DESTAQUE, PROTÓTIPOS SUBMERSOS NA ÁGUA DURANTE O PROCESSO | |
| | 15 |
| | 47 |
| FIGURA 4. 1- ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO SULFATO DE CALCIO HEMIHIDRATADO | 47 |

| FIGURA 4. 2-DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO SULFATO DE CÁLCIO HEMIHIDRATADO48 |
|---|
| FIGURA 4. 3- MICROESTRUTURA DO PÓ DE GESSO (CASO ₄ . 0,5H ₂ O)49 |
| FIGURA 4. 4- EDS REFERENTE AO PÓ DE GESSO (CASO ₄ . 0,5H ₂ O)49 |
| FIGURA 4. 5- ESPECTRO DE INFRAVERMELHO OBTIDO DO SULFATO DE CÁLCIO DIHIDRATADO50 |
| FIGURA 4. 6- DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO SULFATO DE CÁLCIO DIHIDRATADO |
| FIGURA 4. 7- MICROGRAFIAS REFERENTES À ÁREA DE FRATURA DE BLOCOS DE GESSO DIHIDRATADO EM |
| DIFERENTES RAZÕES A/G, ONDE: A)- A/G = $0,5$; B)- A/G = $0,6$ E (C)- A/G = $0,7$ 52 |
| FIGURA 4. 8- EDS REFERENTE AO GESSO DIHIDRATADO (CASO ₄ . 2,0H ₂ O)53 |
| FIGURA 4. 9- A)-VALORES PARA PERÍODO DE TRABALHABILIDADE; B)- POROSIDADE GEOMÉTRICA; AMBOS PARA |
| RAZÕES A/G (0,5-0,7) |
| FIGURA 4. 10- A)- RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO; B) RESISTÊNCIA À FLEXÃO; AMBOS PARA RAZÕES A/G (0,5-0,7). 54 |
| FIGURA 4. 11- ESPECTRO DE INFRAVERMELHO OBTIDO DO POLÍMERO POLIHIDROXIBUTIRATO |
| FIGURA 4. 12- DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X OBTIDO DO POLÍMERO POLIHIDROXIBUTIRATO PURO56 |
| FIGURA 4. 13- MICROGRAFIA REFERENTE AOS GRÃOS DO PHB |
| FIGURA 4. 14- ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO POLÍMERO POLIVINIL ÁLCOOL (99% HIDROLISADO) |
| FIGURA 4, 15- ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO COMPÓSITO G/PHB COM ADIÇÃO DE 10% EM MASSA DO |
| POLÍMERO EM RELAÇÃO AO GESSO |
| FIGURA 4. 16- DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO COMPÓSITO G/PHB COM ADIÇÃO DE 10% EM MASSA DO |
| POLÍMERO EM RELAÇÃO AO GESSO |
| FIGURA 4. 17- MICROGRAFIAS RELATIVAS AO COMPÓSITO G/PHB. EM A)- VISÃO GERAL EM UMA ÁREA DA |
| AMOSTRA; E B)-ÁREA COM AUMENTO MOSTRANDO A INTERAÇÃO ENTRE PHB E DIHIDRATO. AS SETAS |
| DESTACAM A PRESENCA DO PHB NA AMOSTRA |
| FIGURA 4. 18- EDS REFERENTE AO COMPÓSITO G/PHB60 |
| Figura 4. 19- a)- Tempo de trabalhabilidade; b)- Porosidade geométrica; Ambos referentes ao |
| COMPÓSITO G/PHB COM RAZÃO A/G=0,760 |
| FIGURA 4. 20- A)-RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE CORPOS DE PROVA CILÍNDRICOS; B)-RESISTÊNCIA À FLEXÃO DE |
| CORPOS DE PROVA RETANGULARES; AMBOS PARA O COMPÓSITO G/PHB COM RAZÃO A/G=0,761 |
| FIGURA 4. 21- SOBREPOSIÇÃO DOS ESPECTROS DE INFRAVERMELHO OBTIDOS A PARTIR DO COMPÓSITO G/PVA |
| ANTES E APÓS RETIRADA DO POLÍMERO EM ÁGUA62 |
| FIGURA 4. 22- SOBREPOSIÇÃO DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DO COMPÓSITO G/PVA ANTES E DEPOIS DO |
| TRATAMENTO PARA RETIRADA DO PVA EM ÁGUA62 |
| FIGURA 4. 23- MICROGRAFIAS RELATIVAS A DIFERENTES REGIÕES DE FRATURA DO COMPÓSITO G/PVA. A)- ANTES |
| DA RETIRADA DO PVA; B)-APÓS REMOÇÃO DO PVA; C)-ANTES DA RETIRADA DO POLÍMERO E D)-APÓS |
| Remoção do la val |
| FIGURA 4, 25- λ)- VALOPES DO TEMPO DE TRADA L'ADIL IDADE: P) POPOSIDADE GEOMÉTRICA: AMBOS |
| $REFERENTES a \cap COMPÓSITO G/PVA PARA RAZÃO A/G=0.7$ |
| Figura 4 26. A)- Resistência à compressão: B)- Resistência à el exão: Correspondentes a diferentes |
| PORCENTAGENS EM MASSA DO POLÍMERO E TAMBÉM PARA O COMPÓSITO ANTES E DEPOIS DA RETIRADA DO |
| PVA |
| FIGURA 4-27- MICROGRAFIAS PARA A FRATURA DE BLOCOS, REFERENTES AO ENSAJO DE CONVERSÃO HAD50/8 |
| A = V = X = A = A = A = A = A = A = A = A = A |
| FIGURA 4 28- FDS REFERENTE AO RUOCO DE GESSO APÓS 8 HORAS DE ENSAIO DE CONVERSÃO 66 |
| FIGURA 4. 29-ESPECTROS DE INERAVERMELHO, A)- GESSO DIHIDRATADO: B)- AMOSTRA APÓS ENSAIO DE |
| CONVERSÃO HAP75/8 |
| FIGURA 4 30- DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X A)- GESSO DIHIDRATADO: B)- AMOSTRA APÓS ENSAIO DE |
| CONVERSÃO HAP75/8 |
| FIGURA 4. 31- MICROGRAFIAS DA AMOSTRA HAP75/8, A)- SUPERFÍCIE: B)-AUMENTO DE A): C)- FRATURA E D)- |
| AUMENTO DE C) |
| FIGURA 4. 32- EDS REFERENTE AO BLOCO DE GESSO. APÓS ENSAIO DE CONVERSÃO HAP75/8 |
| FIGURA 4. 33- ESPECTROS DE INFRAVERMELHO. A)- GESSO DIHIDRATADO E B)- HAP100/16 |
| FIGURA 4. 34- DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X. A)- GESSO DIHIDRATADO E B)- HAP100/16 |

Dissertação de Mestrado – Pós-Graduação em Ciência dos Materiais- UNIVASF

| FIGURA 4. 35- MICROGRAFIAS MOSTRANDO A SUPERFÍCIE DE FRATURA DO BLOCO APÓS ENSAIO HAP100/16. | . Ем |
|---|----------------|
| A)-IMAGEM OBTIDA POR ELÉTRONS RETROESPALHADOS E B)-IMAGEM OBTIDA POR ELÉTRONS SECUNDA | ÁRIOS . |
| | 71 |
| FIGURA 4. 36- EDS REFERENTE AO BLOCO DE GESSO APÓS ENSAIO HAP100/16, REGIÃO 1 | 72 |
| FIGURA 4. 37- EDS REFERENTE AO BLOCO DE GESSO APÓS ENSAIO HAP100/16. | 72 |
| FIGURA 4. 38- ESPECTROS DE INFRAVERMELHO. A)- GESSO DIHIDRATADO E B)- HAP100/24. | 73 |
| FIGURA 4. 39- DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X. A)- GESSO DIHIDRATADO E B)- HAP100/24. | 74 |
| FIGURA 4. 40- MICROGRAFIAS MOSTRANDO A SUPERFÍCIE DE FRATURA DO BLOCO APÓS ENSAIO DE CONVERS | SÃO. |
| A), B) E C) REFERENTES À HAP100/24 | 75 |
| FIGURA 4. 41- EDS REFERENTE AO BLOCO DE GESSO APÓS ENSAIO DE CONVERSÃO HAP100/24 | 75 |
| FIGURA 4. 42- EDS REFERENTE AO BLOCO DE GESSO APÓS ENSAIO DE CONVERSÃO HAP100/24 | 75 |
| FIGURA 4. 43- ESPECTROS DE INFRAVERMELHO. A)- GESSO DIHIDRATADO E B)- HAP100/36. | 76 |
| FIGURA 4. 44- DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X. A)- GESSO DIHIDRATADO E B)- HAP100/36 | 77 |
| FIGURA 4. 45- MICROGRAFIAS MOSTRANDO A SUPERFÍCIE DE FRATURA DO BLOCO. A), B) E C) REFERENTES A | 0 |
| ensaio HAp100/36 | 78 |
| FIGURA 4. 46- EDS REFERENTE À FRATURA DO BLOCO REFERENTE AO ENSAIO DE CONVERSÃO HAP100/36 | 78 |
| FIGURA 4. 47- CURVA PADRÃO REFERENTE A MEDIDAS DE ABSORBÂNCIA DO FÓSFORO. | 79 |
| FIGURA 4. 48-CONCENTRAÇÃO DE FÓSFORO DETECTADA NAS AMOSTRAS, OBTIDAS A PARTIR DE REAÇÕES DE | Ξ |
| CONVERSÃO QUÍMICA DO GESSO EM HAP EM DIFERENTES CONDIÇÕES REACIONAIS. | 80 |
| FIGURA 4. 49- ESPECTRO DE INFRAVERMELHO OBTIDO PARA: A) COMPÓSITO G/PHB E B)- COMPÓSITO HAP | /PHB. |
| | 81 |
| FIGURA 4. 50- DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X PARA OS COMPÓSITOS: A)- G/PHB(10%) E B)-HAP/PHB(10%). | 82 |
| FIGURA 4. 51- MICROGRAFIAS MOSTRANDO A SUPERFÍCIE DE FRATURA DO BLOCO HAP/PHB OBTIDO APÓS 3 | 6 |
| HORAS DE CONVERSÃO | 83 |
| FIGURA 4. 52- EDS REFERENTE À FRATURA DO BLOCO HAP/PHB OBTIDO APÓS 36 HORAS DE REAÇÃO | 83 |
| FIGURA 4. 53- ESPECTROS DE INFRAVERMELHO REFERENTES A: A)- GESSO POROSO OBTIDO A PARTIR DO | |
| COMPÓSITO G/PVA APÓS RETIRADA DO POLÍMERO E B)- HAP POROSA | 84 |
| FIGURA 4. 54-DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X REFERENTES A: A)-GESSO POROSO OBTIDO DO COMPÓSITO G/P | VA |
| APÓS RETIRADA DO POLÍMERO E B)- HAP POROSA | 85 |
| FIGURA 4. 55- MICROGRAFIAS MOSTRANDO A SUPERFÍCIE DE FRATURA DO BLOCO HAP POROSA. A), B) E C) | |
| REFERENTES AO COMPÓSITO PRECURSOR G/PVA APÓS RETIRADA DO POLÍMERO E 36 HORAS DE CONVE | RSÃO. |
| | 86 |
| | |

| FIGURA 5. 1-SOLUBILIDADE DE VÁRIAS FASES DE FOSFATOS NO SISTEMA $Ca(OH)_2-H_3PO_4-H_2O$ para | |
|--|------|
| CONCENTRAÇÃO DE CÁLCIO EM FUNÇÃO DO PH (SANTOS, 2002) | 95 |
| FIGURA 5. 2- SOLUBILIDADE DE VÁRIAS FASES DE FOSFATOS NO SISTEMA CA(OH)2-H3PO4-H2O | 99 |
| FIGURA 5. 3- CONTROLE DO PH DO MEIO REACIONAL EM FUNÇÃO, A)- DO TEMPO E B)- DA TEMPERATURA | .100 |
| FIGURA 5. 4-ESQUEMA REFERENTE AOS ESTÁGIOS DE CONVERSÃO DO BLOCO DE GESSO DIHIDRATADO PARA | |
| BLOCOS DE HAP.EM A)- BLOCO DO DIHIDRATO EM MEIO REACIONAL; B)- PRIMEIRA ETAPA PARA CONVER | SÃO |
| E C)- SEGUNDA ETAPA, APRESENTANDO PRIMEIRA CAMADA DE HAP FORMADA E PROCESSO DE | |
| TRANSFORMAÇÃO SEGUINDO EM DIREÇÃO AO INTERIOR DO BLOCO | .102 |
| | |

Lista de tabelas

| TABELA 2. 1– RESERVA E PRODUÇÃO DE GIPSITA DE ALGUNS PAÍSES | 6 |
|---|-----|
| TABELA 2. 2-ANÁLISE QUÍMICA DOS ÓXIDOS (% EM MASSA), PRESENTES NA GIPSITA. (ARANHA E OLIVEIRA, 20 | 02) |
| | 7 |
| TABELA 2. 3-COMPOSIÇÃO QUÍMICA TEÓRICA DA GIPSITA. (BALTAR, 2005) | 9 |
| TABELA 2. 4-PROPRIEDADES DAS DIVERSAS FORMAS DO SULFATO DE CÁLCIO. (FERNANDES ET AL., 2010) | 10 |
| TABELA 2. 5- PROPRIEDADES MECÂNICAS PARA O GESSO DE CONSTRUÇÃO. (ANTUNES, 1999) | 12 |
| TABELA 2. 6- PROPRIEDADES DO PHB. (ALMEIDA, 2005). | 15 |
| TABELA 2. 7- PROPRIEDADES DO PVA (FERNANDES, 2005) | 17 |
| TABELA 2. 8-PROPRIEDADES DA HAP E TECIDO ÓSSEO (RIBEIRO, 2003) | 21 |

| TABELA 4. 1- FREQÜÊNCIAS VIBRACIONAIS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PARA O GESSO HEMIHIDRATA | ADO E |
|---|-------|
| DIHIDRATADO | 46 |
| TABELA 4. 2-PLANOS CRISTALINOS DO GESSO HEMIHIDRATADO. | 48 |
| TABELA 4. 3- PLANOS CRISTALINOS DO GESSO DIHIDRATADO. | 51 |
| TABELA 4. 4- FREQÜÊNCIAS VIBRACIONAIS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PARA O PHB | 54 |
| TABELA 4. 5- PLANOS CRISTALINOS DO PHB. (JUNIOR, 2008; PINTO, 2007) | 55 |
| TABELA 4. 6- FREQÜÊNCIAS VIBRACIONAIS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PARA O PVA | 57 |
| TABELA 4. 7- FREQÜÊNCIAS VIBRACIONAIS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PARA A HAP | 69 |
| TABELA 4. 8- PLANOS CRISTALINOS DA HAP. | 71 |
| TABELA 4. 9- VALORES PARA RESISTÊNCIA MECÂNICA DA HAP100/36 | 79 |
| TABELA 4. 10-PARÂMETROS APLICADOS NAS REAÇÕES DE CONVERSÃO, PARA ANÁLISE DO FÓSFORO | 80 |
| TABELA 4. 11- VALORES PARA RESISTÊNCIA MECÂNICA DA HAP/PHB. | 84 |
| TABELA 4. 12-VALORES PARA RESISTÊNCIA MECÂNICA DA HAP/PHB | 87 |
| | |

Lista de abreviaturas e símbolos

- A-Anidrita a/g- Razão água/gesso D-Dihidrato d- Densidade geométrica (g/cm³) G-Gesso HAp-Hidroxiapatita H-Hemihidrato Kps-Produto de solubilidade OCP-Fosfato octocálcio PHB-Polihidroxibutirato PVA-Polivinil álcool DCPA-Hidrogenofosfato de cálcio AG°_f-Energia livre de Gibss (KJ. mol.⁻¹)
- σ_{f} Resistência à flexão (MPa)

1-Introdução

O gesso [CaSO₄.0,5H₂O], produzido em grande abundância na região do Araripe no estado de Pernambuco, é obtido por meio da calcinação da gipsita. Este minério apresenta-se com alto grau de pureza, variando de 80 a 95%. No entanto, o gesso (G) tem sua principal aplicação na construção civil, que utiliza um material de alta qualidade e de baixíssimo custo (Aranha e Oliveira, 2002; Silva, 2010).

Uma das alternativas para agregar valor ao gesso está no seu beneficiamento, ou seja, o melhoramento de suas propriedades, por exemplo, o aumento de sua resistência mecânica pela adição de polímeros, fibras etc. (Silva, 2010), ou sua conversão química em outro material, no caso deste trabalho, a hidroxiapatita (HAp) $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$. Este é um biomaterial que possui semelhança química e cristalográfica com a matriz óssea do ser humano (Ravaglioli e Krajewski, 1992).

A transformação do gesso em hidroxiapatita possibilita um maior valor agregado a esta matéria prima, pois a cerâmica obtida possui um valor comercial bastante elevado em comparação ao gesso, onde o custo referente a 5,0g de hidroxiapatita com 99,9% de pureza é de R125,12 (Chemistry Aldrich, 2009-2010), enquanto um saco de 40 Kg de gesso β custa em média R18,00 (Harada e Pimentel, 2009).

O gesso é um material que possui uma excelente moldabilidade de sua pasta, permitindo a obtenção de corpos sólidos com formas previamente definidas (Canut, 2006; Santos, 2008). Diferentemente, a hidroxiapatita é um material de difícil moldagem de geometrias complexas, isto, devido a sua alta fragilidade que está diretamente relacionada com a elevada cristalinidade deste material, esta propriedade também proporciona uma redução na taxa de biodegradação e bioatividade da cerâmica (Kawachi et al. 2000; Marra et al. 1999).

A alta cristalinidade da hidroxiapatita limita o seu uso como biomaterial para aplicação de implantes temporários, pois estes requerem uma maior taxa de reabsorção, além de propriedades mecânicas que apresentem resistência durante o período de reconstituição do novo osso (De Groot, 1980; Hench, 1991; Nordstrom, 1990).

Diante destes fatores, busca-se atualmente a formação de compósitos de HAp pela combinação desta, com polímeros biodegradáveis e bioativos, por exemplo, o PHB (Polihidroxibutirato). Este é um termoplástico da classe dos polihidroxialcanoatos (PHA's), quimicamente são poliésteres com fórmula molecular $(C_4H_6O_2)_n$. Este polímero, além de ser

biocompatível, quando comparado a outros polímeros biodegradáveis, possui a vantagem de se decompor gradualmente mantendo suas propriedades mecânicas por um maior tempo (Reddy et al. 2003).

Além do PHB, a formação de compósitos de gesso com outro polímero, como o polivinil álcool (PVA), polímero sintético solúvel em água que possui característica aglutinante (Aranha e Lucas, 2001), pode proporcionar a produção de compósitos de gesso com maior resistência mecânica.

A formação de corpos sólidos a partir de compósitos de gesso com PHB e PVA proporciona a aplicação destes como material para a Prototipagem Rápida. A técnica de prototipagem corresponde à criação de biomodelos ou protótipos para diversas finalidades como, por exemplo, implantes personalizados, auxílio no diagnóstico e tratamentos de deformidades em geral (James et al. 1998).

A conversão química de corpos sólidos dos compósitos obtidos a partir de G/PHB e G/PVA, em compósitos de HAp, busca a união de diversos fatores que se complementam, como por exemplo, a obtenção de corpos sólidos com formas pré-definidas compostas por gesso/polímero, previamente usinadas e posteriormente transformadas em HAp. E ainda, aproveitamento de uma matéria-prima de elevada pureza e com alta abundância na região, o gesso, aplicado na produção de um material que possui alto valor agregado, a HAp.

1.1- Objetivo

Agregar valor ao gesso, empregando-o como fonte de cálcio na produção de hidroxiapatita, por meio da utilização de corpos sólidos à base de gesso/polímero, desenvolvidos via prototipagem rápida.

1.1.1- Objetivos Específicos

»Preparar compósitos de gesso com o polímero polihidroxibutirato, visando o aumento da resistência mecânica e também para que as propriedades de biocompatibilidade e biodegradabilidade do polímero sejam incorporadas no mesmo;

»Desenvolver compósitos de gesso com os polímeros PVA e PHB, no intuito de aumentar a usinabilidade dos corpos cerâmicos, permitindo sua utilização em máquinas de usinagem, Comando Numérico Computadorizado (CNC);

»Estudar a conversão química de corpos sólidos de gesso e dos compósitos G/PHB e G/PVA em HAp;

2-Revisão Bibliográfica

2.1-Gesso

2.1.1- Origem e Formação

O gesso [CaSO₄. 0,5H₂O], sulfato de cálcio hemihidratado, é o produto obtido pela calcinação do mineral gipsita [CaSO₄. 2H₂O], sulfato de cálcio dihidratado, este é proveniente de rochas sedimentares chamadas gipso (Antunes, 1999).

A formação do gipso na crosta terrestre ocorre pela evaporação de reservatórios naturais constituídos por águas de antigos oceanos que possuem elevada concentração de sais precipitados na forma de sulfato de cálcio, dando origem à rocha. O processo de sedimentação e evaporação da solução é acelerado pelo clima quente e seco do ambiente em que estão os reservatórios (Baltar et al. 2005; Canut, 2006). Além disso, outras substâncias precipitam junto ao sulfato de cálcio, como por exemplo, sílica, alumina, óxido de ferro, carbonatos e magnésio. No entanto, estas aparecem apenas como impurezas presentes no gipso.

A gipsita é encontrada em jazidas que são formadas por diferentes camadas de minérios, como argilas, quartzo, carbonatos, anidrita entre outros (Baltar at al. 2005; Santos, 2008). A qualidade do gipso é determinada pelo teor de gipsita presente na rocha. Esta se apresenta de diversas formas (Figura 2.1), sendo o minério denominado cocadinha, a principal variedade utilizada na fabricação do gesso β (Antunes, 1999; Canut, 2006).



Figura 2. 1-Variedades de gipsita extraídas do gipso para fabricação de gesso (a) Cocadinha (b) Johnson e Estrelinha (c) Alabastro d) Selenita e (e) Anidrita. (Baltar et al. 2006; Canut, 2006;).

A fórmula química da gipsita, anidrita, tipo de minério encontrado no gipso com composição química (CaSO₄. ϵ H₂O e CaSO₄), e também do gesso são semelhantes e se diferenciam apenas quanto à proporção de água de hidratação, que se apresenta com diferentes combinações. Este fato torna a gipsita e algumas espécies de anidrita (II e III) instáveis, sofrendo modificações em suas composições de acordo com as diferentes situações de temperatura e pressão a que são submetidas. Com isso, a gipsita presente na superfície terrestre pode perder água e então tornar-se um material anidro (Baltar et al. 2005).

O processo inverso pode acontecer, onde a anidrita encontrada em regiões mais profundas, aproxima-se da superfície através de fenômenos geológicos como o movimento tectônico e erosão do solo. Este acontecimento permite o contato do material anidro com a água e então uma re-hidratação ocorre, formando uma nova composição, a qual é chamada gipsita secundária, pois esta apresenta estrutura cristalina diferente da anidrita e da gipsita original (Baltar et al. 2005).

A abundância de reservas do minério, bem como a facilidade de hidratação e desidratação do sulfato de cálcio faz com que, a gipsita seja uma matéria prima bastante utilizada, pois o seu baixo custo é garantido pelo seu beneficiamento, que se resume basicamente na extração e tratamento térmico do minério que, ao ser reduzido ao pó, é comercializado como gesso ou sulfato de cálcio hemihidratado. Este, ao entrar em contato com a água sofre re-hidratação, fazendo-o retomar as características da rocha natural, gipsita (Santos, 2008). O diagrama em blocos mostrado na Figura 2.2 apresenta de forma sucinta o processo de obtenção da gipsita.



Figura 2. 2- Diagrama em blocos de obtenção da gipsita

5

2.1.2-Exploração Mundial e Brasileira

As reservas de gipsita são encontradas em todo o mundo, embora a maior delas esteja no Brasil. Os grandes produtores de gipsita são Estados Unidos da América (17,3%), Espanha (10,4%), Irã (10,2%), Canadá (7,5%), México (5,8%) e Japão (4,7%), (Tabela 2.1). A produção brasileira de gipsita é de apenas (1,5%), mesmo possuindo a maior reserva mundial (Sobrinho et al. 2004 e 2008). Este fato é compreendido devido à diferença no consumo de gesso por pessoa comparado para diversos países.

No Brasil o consumo de gesso está em torno de 7,0 kg/habitante-ano, enquanto na Argentina este valor sobe para 20,0 kg/habitante-ano, para o Chile 40,0 kg/habitante-ano, Japão 80,0 kg/habitante-ano e como maior produtor mundial de gesso, os Estados Unidos com 90,0 kg/habitante-ano (Barros et al. 2006). A Europa também possui um elevado consumo de gesso, sua utilização encontra-se na faixa de 80,0Kg/habitante-ano. A indústria européia possui uma média de 220 fábricas e extraiu cerca de 21 milhões de toneladas de gesso no ano de 1996. Portugal aparece neste cenário com uma produção de 500.000 toneladas do minério por ano (Eires et al. 2007).

| País | Reservas (10 ³ t) Ano-2003 (Sobrinho, 2008) | Produção (10 ³ t) Ano-2007 (Sobrinho, 2004) |
|----------------|---|---|
| Estados Unidos | 700.000 | 22.000 |
| Espanha | - | 13.200 |
| Irã | - | 13.000 |
| Canadá | 450.000 | 9.500 |
| México | - | 7.400 |
| Japão | - | 5.950 |
| Brasil | 1.267.858 | 1.923 |

Tabela 2. 1- Reserva e produção de gipsita de alguns países

Em geral, as minas brasileiras são distribuídas em oito estados, sendo estes, Pernambuco, Ceará, Maranhão, Amazonas, Tocantins, Bahia, Piauí e Rio Grande do Norte. A produção de gipsita no estado de Pernambuco ocupa o primeiro lugar no país, pois suas minas apresentam as melhores condições de lavra devido à elevada pureza do minério. A infraestrutura da região permite um fácil acesso e escoamento da matéria prima. Esta reserva possui fronteiras com os estados do Piauí e Ceará.

A produção de gesso em Pernambuco ocorre predominantemente no denominado Pólo Gesseiro do Araripe, pois se encontra sob a Bacia Sedimentar do Araripe, e localiza-se territorialmente no sertão do estado de Pernambuco a 700 km da capital Recife.

As cidades Araripina, Bodocó, Exú, Ipubi, Ouricuri e Trindade formam o pólo gesseiro, sendo a primeira citada, a abranger a maior parte da extração e do beneficiamento do minério, ocupando a liderança no setor (Barros, 2006; Bastos et al. 2005; Canut, 2006). A gipsita extraída dessas reservas é considerada a de melhor qualidade do mundo, pois apresenta um teor de sulfato de cálcio dihidratado que varia de 88 a 98%, as impurezas encontradas na rocha estão em mínima proporção, (Tabela 2.2). Com isso, o estado de Pernambuco contribui com 89% da produção nacional de gipsita (Aranha e Oliveira, 2002; Barros, 2006; Bastos et al. 2005).

| Fabela 2. 2 -Análise química dos óxidos | s (% em massa), | presentes na gipsita. | (Aranha e Oliveira, | 2002) |
|--|-----------------|-----------------------|---------------------|-------|
|--|-----------------|-----------------------|---------------------|-------|

| SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MgO | CaO | K ₂ O | MnO | Na ₂ O | P ₂ O ₅ | TiO ₂ |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|------------------|--------|-------------------|-------------------------------|------------------|
| 0,3 | 0,1 | 0,04 | < 0,1 | 41,9 | 0,02 | < 0,01 | < 0,1 | < 0,01 | 0,02 |

A exploração do minério no Araripe é à base do desenvolvimento econômico desta região, pois a mesma proporciona uma média de 12.000 empregos diretos, sendo 950 na mineração, 3.900 no processo de calcinação e 7.150 na fabricação de pré-moldados, além de 60.000 empregos indiretos. As empresas responsáveis pelos seguimentos citados se dividem em três grupos principais: Empresas internacionais (Lafarge, Knauf, BPB Placo e Holcim Brasil S.A), Empresas Nacionais (Grupo Votorantim e Grupo Nassau) e Pequenas e Médias Empresas Locais (Barros et al. 2006; Canut, 2006; Soares, 2005).

O minério do pólo gesseiro, origina três subprodutos principais: a gipsita, o gesso beta (β) e o gesso alfa (α). De forma geral, o gesso é destinado quase em sua totalidade para a construção civil, a qual utiliza o gesso do tipo β , produzido em grande abundância devido ao menor custo de aquisição em relação ao gesso α , tipo de pó de qualidade superior.

As empresas da região se dividem em dois grupos principais: O primeiro realiza o beneficiamento da gipsita para a obtenção do gesso, o qual é vendido na forma de pó em sacos de 40 quilogramas. O segundo grupo é responsável pela produção de artefatos de gesso, como placas e blocos.

O gesso α é produzido em pequena escala isto se deve ao seu custo de produção ser equivalente a pelo menos dez vezes mais, comparado ao gesso β . Este fator limita o interesse das empresas para a sua fabricação, assim, o gesso α , é aplicado normalmente na área médicoodontológica.

A redução dos custos de produção, para a obtenção de um gesso de melhor qualidade, é dependente de investimentos em novas soluções técnicas e produtivas, que aumentem o nível de especialização das indústrias e assim tornem o processo de beneficiamento mais barato, estimulando o surgimento de produtos com maior valor agregado (Barros et al. 2006; Canut, 2006; Soares, 2005).

Dependendo da temperatura aplicada no processo de calcinação do minério, podem-se produzir vários tipos de materiais, como os hemihidratos α e β , e as anidritas I, II, e III. Para se obter o gesso β , normalmente utiliza-se uma temperatura que varia na faixa de 140 a 160 °C, sob pressão atmosférica. Acima de 160 °C até 250 °C, o material obtido é a anidrita III (CaSO₄. ϵ H₂O), esta possui sistema cristalino hexagonal, é também chamada de anidrita ativa, pois pode absorver água da umidade e voltar a forma de hemihidrato, além disso, a anidrita III consiste de um produto solúvel.

Em temperaturas entre 250 a 800 °C, a anidrita II (CaSO₄) é formada, esta possui sistema cristalino ortorrômbico, trata-se de um produto totalmente desidratado com baixa velocidade de hidratação, apresentando-se como um material insolúvel. A anidrita I (CaSO₄) tem sistema cristalino cúbico, é originada através da calcinação da gipsita em temperaturas acima de 800°C, é um material inerte e sem interesse comercial (Baltar, 2005; Canut, 2006).

A seqüência de reações de desidratação da gipsita pode ser vista na Figura 2.3.



Figura 2. 3 – Etapas de desidratação da gipsita para diferentes temperaturas.

Para a produção do gesso α , os fornos são do tipo autoclave, para este caso, a calcinação ocorre em pressões maiores que a atmosférica (Bastos, 2005; Soares, 2005).

2.1.3- Propriedades e Microestrutura

As propriedades de um material são o reflexo de sua microestrutura. Para o gesso, esta condição é baseada principalmente nas suas formas de hidratação. A morfologia apresentada por seus cristais depende da quantidade de água que é adicionada ao pó, pois este fator resulta na variação dos parâmetros de desenvolvimento dos cristais, como dissolução, nucleação e crescimento (Soares, 2005). De uma forma geral, a gipsita apresenta uma composição química básica, onde se pode observar a proporção das substâncias que formam sua estrutura na Tabela 2.3.

Tabela 2. 3-Composição química teórica da gipsita. (Baltar, 2005).

| Composto | Composição (% em massa) |
|------------------|-------------------------|
| CaO | 32,5 |
| SO3 | 46,6 |
| H ₂ O | 20,9 |

Pode-se verificar também que as diferentes formas encontradas para o sulfato de cálcio, com variações apenas do teor de água, apresentam diferentes sistemas cristalino e propriedades distintas, como pode ser visto na Tabela 2.4.

A gipsita em seu estado natural é formada por cristais nucleados do sistema monoclínico, possui célula unitária cúbica de face centrada (CFC) e pode apresentar diferentes tipos de cristais como, por exemplo, formas tubulares, prismáticas e lenticulares.

A microestrutura da gipsita é constituída por grupos sulfatos que são conectados por íons cálcio. A água de hidratação presente na composição do minério é explicada pela ligação de hidrogênio, formada pelo hidrogênio da molécula de água e o oxigênio dos grupos sulfato. O arranjo total resume-se a duas moléculas de água e mais seis átomos de oxigênio dos grupos sulfato, em volta do íon cálcio, esta estrutura está representada na Figura 2.4, (Silva 2010).



Figura 2. 4- Arranjo cristalino do mineral gipsita. Adaptado de (Canut, 2006).

| Fase cristalina | | | | | | | | | |
|------------------------------|---------------------------------------|----------------|----------|-------------------------|--------------|--------------|-------------------|--|--|
| Parâmetros | CaSO ₄ . 2H ₂ O | CaSO4 . 0,5H2O | | CaSO4.EH2O | | CaSO4 | CaSO ₄ | | |
| Nome da fase | Dihidrato | Hemidrato | | Anidrita III (solúvel) | | Anidrita II | Anidrita I | | |
| cristalina | | | | | | | | | |
| Formas alotrópicas | - | β | α | | - | - | - | | |
| Sistema cristalino | Monoclínico | Romb | oédrico | Hexagonal | | Rômbico | Cúbico | | |
| Célula unitária, nm | a=1,047,b=1,51 | a=0,683 | ,b=0,683 | a=0,699,b=0,699 c=0,634 | | a=0,696,b=0, | nd | | |
| | 5 c= 0,628 | c=1 | ,270 | | | 695 c=0,621 | | | |
| Água de | 20,92 | 6,21 | 6,21 | 0,06-0,11 (| Canut, 2006) | 0,00 | 0,00 | | |
| cristalização, % p/p | | | | | | | | | |
| Densidade, g/cm ³ | 2,31 | 2,63 | 2,76 | 2,58 | | 2,94 | nd | | |
| Solubilidade, g/100 g | 0,21 | 0,88 | 0,67 | - | | 0,27 | - | | |
| de solução ^(a) | | | | | | | | | |
| Massa molecular, | 172,17 | 145,15 | 145,15 | 136,14 | | 136,14 | 136,14 | | |
| g/mol | | | | | | | | | |
| Propriedades termodinâmicas | | | | | | | | | |
| ∆Ho, kcal/mol | -483,42 | -376,35 | -375,85 | -339,58 | -340,64 | -342,76 | nd | | |
| ∆Go, kcal/gmol | -429,60 | -343,18 | -343,41 | -312,87 | -313,93 | -315,93 | nd | | |
| ∆So, cal/grau.mol | 46,40 | 32,10 | 31,20 | 25,90 | 25,90 | 25,50 | nd | | |

Tabela 2. 4-Propriedades das diversas formas do sulfato de cálcio. (Fernandes et al. 2010).

Notas: nd – não determinado; (a) solubilidade em água à 25 °C.

2.1.4-Conversão do Hemihidrato em Gipsita

A partir da hidratação do pó de gesso são formados os cristais da gipsita, ou seja, a forma natural do minério esta ocorre pela mistura do hemihidrato à água gerando uma pasta que após sua cura, ou melhor, após esta tornar-se seca, resulta no dihidrato, a metodologia de preparo da pasta segue a Norma Brasileira NBR-12129 (Determinação das propriedades mecânicas), para utilização do gesso na construção (Canut, 2006).

O procedimento para hidratação do material anidro ocorre através de uma seqüência de passos que envolvem: Dissolução do hemihidrato, cristalização do dihidrato e o endurecimento da pasta. Este processo foi dividido e explicado por Le Chatelier em 1887, onde se verificam três principais etapas, estas apresentam o mecanismo de re-hidratação da gipsita, como é mostrado no diagrama da Figura 2.5 (Antunes, 1999; Antunes e Jonh, 2000).



Figura 2. 5- Diagrama representando o processo de hidratação do gesso. Adaptado de (Antunes, 1999).

O tempo para cura da pasta é um fator de bastante importância no estudo do gesso, pois o domínio do seu controle permite aplicações específicas do material (Antunes, 1999). Alguns parâmetros exercem influência sobre a trabalhabilidade da pasta, ou seja, período em que o material permite sua moldagem, dentre eles estão:

 <u>Relação água/gesso</u>: Este parâmetro é o de maior influência, onde quanto maior a quantidade de água adicionada na pasta, maior será sua trabalhabilidade, pois um menor número de núcleos de cristalização de dihidrato por volume é formado. Para uma menor proporção de água, há um aumento na velocidade de saturação do dihidrato;

 <u>Temperatura</u>: Um aumento de temperatura de até 50°C favorece a elevação do tempo de trabalhabilidade, no entanto para valores superiores, a solubilidade do hemihidrato diminui com isso, o processo torna-se inverso, e o tempo é reduzido.

• <u>Utilização de aditivos</u>: Quando se faz necessário o controle do tempo de trabalhabilidade, são adicionadas substâncias químicas que agem acelerando ou retardando o processo. Estas atuam na solubilidade do hemihidrato e também nos núcleos de cristalização.

• <u>Tamanho de partícula</u>: O tempo de trabalhabilidade do material é acelerado pela redução do tamanho da partícula, isto se deve ao aumento da área superficial específica do material (Antunes, 1999; Canut, 2006; Soares, 2005).

A quantidade de água de amassamento, ou seja, a água necessária a formação da pasta de gesso, além de estar diretamente relacionada ao tempo de trabalhabilidade, também interfere nas propriedades mecânicas apresentadas pelo dihidrato. A explicação para esta ocorrência se deve ao aumento da porosidade adquirida em função da quantidade de água utilizada. Os poros são deixados no material em forma de vazios que permanecem após a secagem da pasta. Portanto, quanto maior a quantidade de água misturada ao pó, maior será o número de espaços vazios e maior será a porosidade do material.

A presença dos poros reduz a quantidade de massa por volume do material, com isso, sua densidade também decresce, afetando as propriedades mecânicas do sólido como resistência à compressão, flexão e dureza. Alguns dados de resistência mecânica exigidos para o gesso β , para aplicação na construção civil são mostrados na Tabela 2.5 (Antunes, 1999; Soares, 2005).

Tabela 2. 5- Propriedades mecânicas para o gesso de construção. (Antunes, 1999).

| Propriedade | Razão água/gesso | (MPa) | |
|--------------------------|------------------|---------------|--|
| Resistência à compressão | 0, 650 – 0, 450 | 9,93 – 27,29 | |
| Resistência à flexão | 0, 653 – 0, 433 | 4,40 - 10,50 | |
| Dureza Superficial | 0, 483 – 0, 450 | 13,55 - 53,08 | |

As propriedades mecânicas apresentadas pelo gesso também são influenciadas pelo crescimento dos seus cristais. Esta ocorrência se deve ao tamanho que eles podem obter durante a hidratação. Verifica-se que os cristais se tornam maiores quando há muita água de amassamento na reação de hidratação, isto acontece porque o processo fica mais lento e com mais tempo para o desenvolvimento das agulhas.

Cristais com formas muito grandes e irregulares tornam o material menos resistente. Desta forma, é possível observar facilmente que uma menor razão de água em relação ao gesso resulta em uma maior resistência mecânica (Tabela 2.5). Esta ocorrência é relacionada à rápida formação de numerosos núcleos de cristalização, que permitem o desenvolvimento de muitos pequenos cristais que se apresentam com uma maior densidade no produto final (Canut, 2006; Soares, 2005).

2.2-Polihidroxibutirato - (PHB)

Polímeros biodegradáveis são aqueles que em ambiente biologicamente ativo, ou seja, em presença de microorganismos, são decompostos (Amass, 1998).

O PHB é um polímero natural biodegradável, biocompatível e bioreabsorvível, originário da família dos polihidroxialcanoatos (PHA's). Os PHA's possuem uma estrutura química formada basicamente por átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio. Os polímeros que constituem este grupo são classificados como poliésteres, e são sintetizados por bactérias de até 75 espécies diferentes ((Reddy et al. 2003).

O PHB, um PHA de cadeia curta, foi descoberto pelo cientista francês Maurice Lemoigne, em 1926. Ele observou a presença de grãos insolúveis no interior de bactérias, onde após a caracterização deste material foi constatado que o mesmo tratava-se de um poliéster, Figura 2.6. O processo de obtenção em escala industrial ocorreu em 1982 com a utilização da bactéria *Alcaligenes eutrophus* desenvolvida em glicose (Anderson e Dawes, 1990).



Figura 2. 6- Fórmula estrutural do monômero do PHB.

Os processos atualmente utilizados para a produção do PHB possuem sustentabilidade, pois consistem basicamente na alimentação de bactérias a partir de matéria prima renovável como, por exemplo, batata, beterraba e cana de açúcar.

Os microorganismos consomem a matéria prima a base de açúcar e então se formam grânulos do polímero no interior das mesmas, estes grânulos são armazenados pelas bactérias em forma de uma reserva energética, como mostrado na Figura 2.7, (Machado et al. 2010). Após a produção do poliéster, realiza-se a extração e purificação do material.



Figura 2.7- a) -PHB visualizado no interior da bactéria (Junior, 2008) e b) Grânulos de PHB purificado.

Dissertação de Mestrado – Pós-Graduação em Ciência dos Materiais- UNIVASF

O PHB tem sido amplamente estudado em todo o mundo, devido principalmente as suas propriedades de biodegradação, pois atualmente buscam-se polímeros que possuam durabilidade quando em uso e degradabilidade quando descartados. Esta necessidade deve-se ao acúmulo de lixo no ambiente, provocado pela utilização de plásticos obtidos a partir do petróleo, que possuem alta resistência a degradação (Falcone et al. 2007).

No Brasil, a produção do PHB teve início a partir de pesquisas desenvolvidas a partir de uma parceria formada entre o Instituto de Pesquisas Tecnológicas, Copersucar e Universidade de São Paulo (Silva et al. 2007).

O polímero brasileiro possui um alto índice de exportação, pois este, obtido a partir da cana-de-açúcar, possui um valor médio de 5,0 dólares/Kg, enquanto o custo do polímero obtido a partir de outras fontes como a beterraba e o milho, encontra-se com valor médio de 14,0 dólares/Kg nos países do exterior (Silva et al. 2007; Junior, 2008).

Propriedades e Aplicações

O PHB apresenta-se como um termoplástico com propriedades semelhantes aos plásticos convencionais, no entanto, algumas de suas características, como por exemplo, sua alta velocidade de degradação, provoca a redução de suas propriedades mecânicas. Este fato faz com que o PHB, possua limitações quanto à sua aplicação na área industrial, como por exemplo, na produção de embalagens (Hahn et al. 1994).

Apesar de ser biodegradável, o homopolímero PHB, é um material que possui alta cristalinidade. Esta propriedade o torna muito quebradiço dificultando o seu processamento (Avella et al. 2000).

Durante a cinética de cristalização do PHB, são formadas estruturas esferulíticas constituídas por uma fase amorfa e outra cristalina, estas são degradadas de acordo com o grau de cristalinidade, ou seja, a degradação do polímero inicia-se pela fase amorfa e termina pela fase cristalina.

O tamanho dos esferulitos está diretamente relacionado às propriedades mecânicas do PHB. A temperatura de cristalização é proporcional ao tamanho dos grãos, ou seja, quanto maior a temperatura, maiores serão os esferulitos e menor será a resistência mecânica apresentada pelo polímero (Almeida, 2005).

O PHB possui dentre suas propriedades, um elevado ponto de fusão, baixa rigidez, alta resistência à água e também a pressão e ao alongamento antes da ruptura (Grolli et al. 2010).

Algumas das propriedades físico-químicas e mecânicas do PHB podem ser observadas na Tabela 2.6.

| Propriedades | РНВ |
|--------------------------------------|-----------------------|
| Temperatura de fusão (°C) | 175 |
| Cristalinidade (%) | 80 |
| Massa molecular | 5,0 x 10 ⁵ |
| Temperatura de transição vítrea (°C) | 4,0 |
| Densidade (g/cm ³) | 1,25 |
| Tensão de ruptura (MPa) | 40 |
| Alongamento na ruptura (%) | 4,0 |

Tabela 2. 6- Propriedades do PHB. (Almeida, 2005).

Entre as principais características do PHB, está à biodegradabilidade, além disso, suas propriedades termoplásticas fazem deste polímero um material promissor para aplicações industriais.

Além das aplicações do PHB no setor industrial, observa-se como uma área de grande interesse, a médico-farmacêutica, pois as propriedades de biocompatibilidade e bioatividade, oferecidas pelo polímero possuem emprego na fabricação de suportes utilizados na Engenharia de Tecidos. Também se verifica o estudo de cápsulas a partir dos biopolímeros, que proporcionam a liberação controlada de fármacos. O interesse específico pelo PHB nestas aplicações consiste de determinadas propriedades que não são obtidas de outros polímeros biodegradáveis (Barbanti et al. 2005; Coutinho et al. 2004).

Quando o PHB é comparado a outros biopolímeros existentes como, por exemplo, Poliácido Glicólico (PGA), Poliácido Láctico (PLA), Poliácido Láctico-co-ácido-glicólico (PLGA), Polia-Caprolactona (PCL) (Barbanti et al. 2005 e 2006), verifica-se como uma grande vantagem sobre os mesmos, a sua lenta taxa de degradação, além disso, o PHB se degrada de forma gradual, mantendo por mais tempo a sua resistência mecânica (Reddy et al. 2003). Este fator possui uma extrema importância no emprego do PHB em próteses temporárias, fios de sutura, membranas para regeneração tecidual entre outros, isto porque os materiais utilizados em implantes temporários devem ser degradados, enquanto um novo tecido ou órgão é formado (Barbanti et al. 2005).

2.2.3- Polivinil Álcool - (PVA)

O PVA foi sintetizado pela primeira vez por Herrmann e Hachnel, em 1924. O polímero sintético polivinil álcool é originado a partir da hidrólise do polivinil acetato, como mostra a Equação (1), (Aranha e Lucas, 2001).

$$\begin{array}{c} - \left(\mathsf{CH}_2 - \mathsf{C}_{-} \right)_n + n \, \mathsf{CH}_3 - \mathsf{OH} \\ \mathsf{PVAc} & \mathsf{O} - \mathsf{C} - \mathsf{CH}_3 \\ 0 \end{array} \xrightarrow{\mathsf{NaOH}} \begin{array}{c} \mathsf{NaOH} \\ - \left(\mathsf{CH}_2 - \mathsf{CH}_{-} \right)_n + n \, \mathsf{CH}_3 - \mathsf{O} - \mathsf{C} - \mathsf{CH}_3 \\ 0 \\ \mathsf{OH} \end{array} \xrightarrow{\mathsf{OH}} n \end{array}$$
(1)

A reação de hidrólise determina a quantidade de PVA formado no processo, ou seja, o grau de hidrólise consiste na pureza do PVA quanto à presença de grupos acetato. Em geral, este polímero é classificado como um copolímero de PVA e PVAc. A quantidade de PVAc presente no polímero PVA, proporciona influência em suas propriedades químicas e físicas, por exemplo, quanto maior o número de grupos acetato presentes no PVA, maior será a solubilidade do mesmo. Além disso, a temperatura de transição vítrea e a resistência à tração são reduzidas, com o aumento dos grupos acetato (Kristoffersson et al. 1998).

O PVA quando totalmente hidrolisado, possui menos de 1,5% em mols de grupos acetato presentes em sua estrutura química. Para o caso em que o PVA apresenta em média 20% em mols de grupos acetato, este se trata de um PVA parcialmente hidrolisado.

O ligante orgânico PVA, apresenta elevada resistência de compactação sob pressão. Com isso, é bastante aplicado no processamento de cerâmicas comerciais, promovendo maior resistência aos corpos e tornando-os possíveis de serem moldados (Costa, 2006).

Outra característica importante do PVA trata-se do seu risco nulo para a saúde, por isso, o PVA é bastante utilizado pelas indústrias farmacêuticas, cosméticas e alimentícias (Sadahira, 2007; Neto, 2010). Além desta característica e aplicações, o PVA possui como propriedade bastante interessante, sua alta solubilidade em água, este processo é acelerado pelo aquecimento do sistema atingindo uma solubilização completa aos 90°C (Fernandes, 2005). Algumas das características deste polímero considerando um máximo de hidrólise são mostradas na Tabela 2.7.



Tabela 2. 7- Propriedades do PVA (Fernandes, 2005)

2.3- Propriedades dos Biomateriais

Os biomateriais são definidos como substâncias de origem natural ou sintética que são aplicados como um todo ou parte integrante na restauração ou substituição de tecidos, órgãos ou funções do corpo (Mirtchi et al. 1989).

Devido às aplicações como materiais para implantes, os biomateriais devem apresentar propriedades de extrema importância para sua utilização, dentre elas, observam-se a biocompatibilidade, bioatividade, bioreabsorção e porosidade, estas características tornam o material sintético semelhante ao tecido hospedeiro. O biomaterial poderá ser utilizado possuindo uma ou mais das propriedades citadas, estas irão depender do tipo de aplicação a qual se destina o implante (Machado et al. 2006). Algumas das funções desempenhadas por cada uma destas propriedades são descritas em (Hench e Wilson, 1993):

 <u>Biocompatibilidade</u>- O material biocompatível é tolerado pelo organismo de forma a não induzir respostas inflamatórias, podendo ser inserido dentro do corpo humano com segurança. Para o caso em que estes materiais sofrem degradação, estes no organismo devem resultar em substâncias residuais não nocivas ao corpo;

 <u>Bioatividade</u>- Esta propriedade ocorre devido à similaridade química do material com os tecidos ósseos, este fator proporciona a integração do implante ao organismo através de ligações de natureza química;

 <u>Bioreabsorção</u>- A degradação, solubilização ou fagocitose do implante pelo organismo consiste na bioreabsorção do mesmo. Esta propriedade permite com que durante a reconstituição do novo tecido ósseo, o material de implante possa ser reaproveitado pelo organismo, evitando novas intervenções cirúrgicas para sua retirada.

Verifica-se também que os poros presentes no implante permitem o crescimento do tecido ósseo através do mesmo, estes poros possibilitam a vascularização do material, que

funciona como um suporte para a regeneração óssea. O tamanho de poro ideal para tal finalidade encontra-se na faixa de 70-250 µm (Maia et al. 2010; Machado et al. 2006).

As principais cerâmicas aplicadas como substitutos ósseos são: Alumina, Zircônia, Biovidros, Hidroxiapatita e Fosfatos de Cálcio. Observa-se ainda que entre estas, a hidroxiapatita e os fosfatos de cálcio se destacam por apresentarem semelhança química com a composição do tecido ósseo. Esta condição facilita a interação entre implante e tecido, proporcionando uma melhor adaptação e menores riscos de resposta inflamatória no local do implante (Hench, 1991).

2.3.1-Estrutura e Processamento da Hidroxiapatita (HAp)

O termo apatita consiste em uma classe de compostos que possuem similaridade entre suas estruturas, sua fórmula geral é $Ca_{10}(PO_4)_2 X_2$, onde X representa normalmente (F⁻, OH⁻, Cl⁻) estas respectivas substituições resultam nos minerais, Fluoroapatita, Hidroxiapatita e Cloroapatita (Elliot e Wilson, 2002).. Diante disso, pode ser observado que a palavra hidroxiapatita resulta da união dos termos "apatita" e "hidroxi", referentes ao mineral e ao grupo hidroxila em sua estrutura (Santos, 2002).

As apatitas são encontradas largamente em rochas ígneas e em pequenas quantidades em rochas metamórficas (Elliot e Wilson, 2002) no caso específico da HAp, observa-se sua presença na formação do esqueleto dos vertebrados, devido a sua capacidade de atuar como reserva dos elementos químicos cálcio e fósforo. No corpo humano, a HAp é encontrada como a fase mineral que constitui até 95% dos ossos e dentes. Esta condição faz com que a mesma seja uma cerâmica altamente biocompátivel ao tecido ósseo (Santos, 2002).

A HAp quando apresenta-se em sua forma estequiométrica, possui fórmula, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ e razão Ca/P=1,67.

A HAp cristaliza-se no sistema hexagonal, com um grupo espacial P6₃/m e célula unitária a=b=9,43 Å e c=6,88 Å. Esta célula é formada por dez íons cálcio, localizados em diferentes sítios, sendo estes, I e II. Para o primeiro, têm-se quatro íons Ca^{2+} que se encontram em volta dos seis átomos de oxigênio pertencentes a tetraedros do grupo PO₄³⁻. Para o sitio II observam-se outros seis íons Ca^{2+} restantes, que se encontram sob a forma de triângulos eqüiláteros. Os grupos hidroxilas são encontrados em forma linear (O-H--O-H), localizados entre os triângulos formados pelos íons cálcio.

A Figura 2.8, mostra o arranjo estrutural dos átomos cálcio, fósforo, hidrogênio e oxigênio ao longo de um dos eixos da célula da hidroxiapatita (Elliott e Wilson, 2002).



Figura 2. 8- Estrutura da hidroxiapatita ao longo do eixo c. Adaptado de (Elliott e Wilson, 2002).

Devido à similaridade química e cristalográfica existente entre HAp sintética e o tecido ósseo, este material tem sido bastante utilizado para aplicações como implantes ósseos, com isso diferentes rotas de produção têm sido desenvolvidas, no intuito de se obter um material com as melhores propriedades requeridas para sua utilização como enxertos, implantes ósseos e recobrimento de próteses metálicas (Elliot e Wilson, 2002).

Alguns dos processos utilizados na síntese da HAp se dividem em: Reações de estado sólido e reações por via úmida (Fernandes, 2007; Filho, 2006).

O método mais freqüentemente utilizado trata-se da síntese via úmida por precipitação. Este processo consiste no preparo de uma solução com os íons precursores, como exemplo é mostrado duas reações típicas deste método.

» Mistura dos reagentes, CaCl₂.H₂O e NH₄H₂PO₄, esta combinação deve provocar a precipitação do material desejado, como pode ser visto na Equação 2, (Cunha et al. 2008).

 $10 CaCl_2. H_2O + 6NH_4H_2PO_4 + 14NH_4OH \longrightarrow Ca_{10}(PO4)_6(OH)_2 + 20NH_4Cl + 22H_2O$ (2)

» Outro exemplo de reação por via úmida na produção de HAp, utiliza os reagentes Ca(OH)₂ e H₃PO₄, esta reação ocorre segundo a Equação 3, (Rigo et al. 2007).

 $10 \text{ Ca}(\text{OH})_2 + 6\text{H}_3\text{PO}_4 \longrightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 (\text{OH})_2 + 18\text{H}_2\text{O}$ (3)

Dissertação de Mestrado – Pós-Graduação em Ciência dos Materiais- UNIVASF

Ambas as reações de precipitação por via úmida descritas realizam o controle do pH das soluções por meio da adição da solução de NH₄OH. A utilização deste reagente tem como objetivo manter o valor do pH da solução básico, caso contrário, fases indesejáveis são formadas durante a síntese da cerâmica (Rigo et al. 2007).

O material produzido pelo método da precipitação consiste em um pó, que depois de filtrado e seco é conformado e então passa para o processo de sinterização. Este permite a obtenção de uma HAp de elevada cristalinidade, pela utilização de temperaturas na faixa de 900-1350°C (Filho, 2006). O processo de sinterização de corpos sólidos de HAp, também proporciona a formação de blocos de elevada densidade, estes apresentam-se como materiais de alta resistência mecânica. Entretanto, devido a pouca porosidade, os blocos possuem baixa solubilidade e, portanto, provoca uma lenta velocidade de reabsorção do material pelo corpo.

A velocidade de reabsorção consiste de um parâmetro que é dependente da área superficial apresentada pela biocerâmica, onde uma maior área permite uma maior reabsorção, por exemplo, ($A_{P6} > A_{Sólido poroso} > A_{Sólido denso}$). O alto valor da cristalinidade da HAp, também influencia em uma lenta taxa de biodegradação desta cerâmica (Kawachi et al. 2000). Tal propriedade torna a HAp em forma de bloco, um material que é inserido no osso com principal objetivo de ocupar espaço e manter contorno e volume ósseo (Costa, 2006).

Neste trabalho o método adotado na produção de blocos de HAp foi o via úmida, a técnica utilizada foi similar ao processo de precipitação, entretanto utilizou-se blocos ao invés de pó, além da aplicação de aquecimento do sistema. A obtenção da HAp ocorre pela utilização de materiais precursores, os quais contêm os íons de interesse ($Ca^{2+} e PO_4^{3-}$), sendo mantidos na presença de solução hidrotérmica.

Em estudo realizado por Filho (2006), a obtenção do pó da HAp ocorreu pela utilização do método hidrotérmico aplicado a materiais alternativos como gesso, ostras, corais, conchas e cascas de ovos. Estes serviram como precursores de cálcio. Como fonte de fosfato foi utilizado o reagente K₂HPO₄.3H₂O todos os reagentes foram mantidos em autoclave por tempo de 4 a 20 horas, sob temperatura de 220 e 280 °C. O pH do meio foi mantido na faixa de 12, pela adição da base KOH.

Em estudo realizado por Katsuki e Furuta (1999), foi observado como material fonte de cálcio na produção de HAp, o pó de gesso dihidratado, os reagentes empregados no processo foram: CaSO₄.2H₂O e (NH₄)₂HPO₄, a temperatura do sistema hidrotérmico foi mantida à 100°C, obtendo-se a cerâmica HAp, por meio da Equação 4.

Cada método utilizado na síntese da HAp pode fornecer diferentes propriedades a esta cerâmica (Elliot e Wilson, 2002).

As propriedades apresentadas pela HAp também são dependentes das substituições que podem facilmente ocorrer em seu arranjo atômico, alguns dos íons que podem ser inseridos na estrutura da HAp, por meio da substituição do Ca²⁺, são: Pb²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Sr²⁺, Co²⁺, Fe²⁺ etc. Para os substituintes do grupo PO₄³⁻ (fosfato) têm-se os ânions VO₄³⁻ (vanadato) e CO₃²⁻ (carbonato), enquanto para os grupos OH⁻ (hidroxila) verificam-se além do fluoreto e cloreto vistos anteriormente, o grupo carbonato, (Filho, 2006).

Propriedades e Principais Aplicações da HAp

A hidroxiapatita natural encontrada no tecido ósseo, diferentemente da estequiométrica, não é um material puro, sua composição envolve diversos íons, entre eles verifica-se a presença dos íons carbonato. A incorporação desse ânion ocorre através da substituição dos íons OH^{-} ou $PO_4^{3^{-}}$, para tal ocorrência há uma classificação para a hidroxiapatita, que se divide nos tipos A e B, respectivamente. Estas alterações estruturais resultam em diferentes características da cerâmica, como por exemplo, redução do tamanho dos cristais, mudanças morfológicas e também aumento de solubilidade (Thangamani et al. 2002).

Entre as principais propriedades apresentadas pela HAp, se destacam a biocompatibilidade, bioatividade e a afinidade química e biológica com os tecidos ósseos. Estas características são responsáveis pela grande aplicação da HAp na área médica, entre estas, estão à traumatologia, odontologia e a ortopedia (Hench, 1998).

Algumas das propriedades da HAp e do tecido ósseo podem ser comparadas através da Tabela 2.8.

| Propriedades | Hidroxiapatita | Osso cortical | Osso trabecular |
|--|----------------|---------------|-----------------|
| Densidade (g/cm ³) | 3,16 | 1,6-2,1 | - |
| Resistência à compressão (MPa) | 100-200 | 100-230 | 2-12 |
| Resistência à flexão (MPa) | < 100 | 50-150 | 10-20 |
| Tenacidade à fratura (m ^{1/2}) | < 1,0 | 2-12 | - |

Tabela 2. 8-Propriedades da HAp e Tecido ósseo (Ribeiro, 2003).

Dissertação de Mestrado – Pós-Graduação em Ciência dos Materiais- UNIVASF

2.4-Prototipagem Rápida

O desenvolvimento de protótipos com elevada rapidez a partir de materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos tem sido alvo de grande interesse dos vários setores da indústria.

A obtenção de peças com diferentes graus de complexidade em suas formas, além da possibilidade da detecção de falhas durante o processo logo na fase inicial, proporciona a redução do tempo de produção e de comercialização dos produtos (Lino, 2001).

A técnica para a aquisição de modelos com tais vantagens refere-se à Prototipagem Rápida. Esta consiste em um conjunto de tecnologias que tem por objetivo a reprodução de protótipos físicos a partir de seus análogos virtuais (Cooper, 2001).

Diante dos benefícios apresentados pela técnica de prototipagem rápida na produção industrial, verificou-se a possibilidade de aplicação desta metodologia na área da saúde. Tal interesse surge em função da necessidade da redução no tempo de cirurgias, através da obtenção de implantes personalizados, auxílio no diagnóstico, entendimento da deformidade e com isso um melhor planejamento cirúrgico (James et al. 1998).

A técnica de prototipagem rápida aplicada à área da saúde consiste na construção de biomodelos a partir de imagens do paciente, obtidas por métodos utilizados para o diagnóstico do problema, como por exemplo, Ressonância Magnética (RM) e Tomografia Computadorizada (TC). A partir do diagnóstico, seguem-se para a etapa de conversão destas imagens para o programa CAD (Desenho Assistido por Computador) este realiza a formação de imagens tridimensionais do modelo a ser construído. A etapa seguinte consiste na produção do biomodelo, este pode ser desenvolvido por meio de diferentes técnicas, como por exemplo, em equipamentos de prototipagem rápida (James et al. 1998), onde são observados quatro modelos mais utilizados: Selective Laser Sintering (SLS), Stereo Lithography Apparatus (SLA), Fused Deposition Modeling (FDM), Three- Dimensional Printing (TDP), (Oliveira et al. 2007).

Na Figura 2.9 observa-se o esquema de produção de protótipos por adição e sinterização do material, para obtenção da forma geométrica desejada.


Figura 2. 9- Esquema para a produção de protótipos. (Meurer et al. 2003).

Tentativas para a aplicação da HAp, material de alto interesse biomédico, na formação de biomodelos, por meio da técnica de prototipagem por formação de camadas, foram realizadas, entretanto o pó da HAp não se aglutina e com isso, não possibilita a formação de camadas. A formação de compósitos de hidroxiapatita com polímeros biodegradáveis e biocompatíveis tem sido estudada para esta finalidade (Seitz et al. 2005).

Outra metodologia utilizada na obtenção de protótipos trata-se do sistema de usinagem CNC (Comando Numérico Computadorizado) que consiste na retirada de material, onde a partir de um bloco sólido, o material é removido até que se atinja a geometria do modelo final.

O processo de formação de um protótipo pela usinagem CNC inicia-se pela construção de um modelo virtual que será transportado para outro software que gera o programa CNC.

O processo de usinagem pode ser realizado em diversos tipos de equipamentos dentre eles o torno mecânico, uma máquina com movimento de corte circular. O processo de usinagem ocorre pelo movimento de rotação da peça ao redor do seu próprio eixo, seguido pelo avanço da ferramenta de corte que vai de encontro com a peça, como mostrado na Figura 2.10.

A usinagem por torneamento pode ser definida como um procedimento mecânico que se apresenta com a finalidade de se obter superfícies de revolução, com auxilio de uma ou mais ferramentas monocortantes (Silveira, 2007).



Figura 2. 10- Esquema de usinagem por torneamento da peça (Silveira, 2007).

Dissertação de Mestrado – Pós-Graduação em Ciência dos Materiais- UNIVASF

2.5- Técnicas de Caracterização Utilizadas neste Trabalho

2.5.1- Caracterização Microestrutural

Durante o desenvolvimento deste trabalho, foram utilizados os equipamentos: Espectrofotômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Difratômetro de Raios-X (DRX), Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Espectrofotômetro de Energia Dispersiva (EDS) e o Espectrofotômetro UV-Vis. Estes equipamentos foram de fundamental importância para a caracterização física dos materiais desenvolvidos neste estudo (Compósitos G/PHB, G/PVA e HAp/PHB, HAp porosa), assim como na caracterização das matérias primas utilizadas (Gesso, PHB e PVA).

Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier -(FTIR)

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho se baseia na capacidade das moléculas absorverem esta radiação, apresentando pequenas diferenças de energia nos estados vibracionais e rotacionais.

Para que ocorra a absorção de energia, é necessário que a molécula sofra uma variação no momento de dipolo em função do seu movimento vibracional ou rotacional. A absorção acontece no momento em que a freqüência de vibração da molécula é igual à freqüência da radiação incidente. A freqüência exata do movimento dos átomos em uma molécula depende principalmente do tipo de ligação e da identidade dos átomos envolvidos.

São observados dois tipos de movimento vibracional nas moléculas, o de estiramento e o de deformação angular, Figura 2.11. As vibrações do tipo estiramento, também chamadas de axiais, podem ser simétricas ou assimétricas estas ocorrem continuamente ao longo do eixo da ligação entre os átomos da molécula. Para as deformações angulares, observa-se a variação do ângulo que pode ser identificada por quatro tipos: Tesoura, Balanço, Sacudida e Torção.



Figura 2. 11- Modos vibracionais moleculares. Adaptado de (Skoog et al. 2002).

Apenas moléculas assimétricas podem absorver energia na região do infravermelho, pois estas apresentam uma variação periódica do seu dipolo, enquanto as moléculas simétricas, ou seja, homonucleares como H_2 , O_2 , não possuem tal periodicidade resultando na não interação da radiação com o dipolo, conseqüentemente este tipo de molécula não é identificada no espectro de infravermelho (Skoog et al. 2002).

Difratometria de Raios-X - (DRX)

O princípio da técnica de difração, consiste na incidência de raios-X sobre um determinado material sólido, onde o fóton da radiação incidente colide com os elétrons dos átomos da amostra, tendo sua trajetória modificada sem perda de energia. Se os átomos da amostra possuir um arranjo cristalino ordenado, com distâncias próximas ao comprimento de onda da radiação incidente, pode-se observar que as relações de fases entre os espalhamentos se tornam periódicas, ou seja, resultam numa interferência construtiva, permitindo com que os efeitos de difração sejam verificados em diversos ângulos.

Ao se considerar dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para a obtenção de um padrão de difração dependerá da diferença do caminho percorrido pelos raios-X e também do comprimento de onda do mesmo. A lei de Bragg, Equação 5, é utilizada para a compreensão física do fenômeno, como mostrado na Figura 2.12 (Callister e William, 2008).



Figura 2. 12-Difração de raios-X. Adaptado de (Callister e William, 2008).

Observando-se a Figura 2.12, verifica-se a relação entre o fenômeno e a lei de Bragg, onde (λ) corresponde ao comprimento de onda dos raios-X, (n) número inteiro que designa ordem de difração, (d) é à distância interplanar que está em função dos índices de Miller (h, k e l) que correspondem aos planos da estrutura cristalina da amostra e (θ) consiste no ângulo de incidência dos raios-X, medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos (P1 e P2).

A identificação microestrutural do material analisado baseia-se na obtenção do tamanho e geometria da célula unitária, estes são determinados a partir das posições angulares dos picos de difração. Além disso, o arranjo atômico no interior da célula é obtido por meio das intensidades relativas dos picos difratados (Callister e William, 2008).

Microscopia Eletrônica de Varredura- (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva-(EDS)

A microscopia eletrônica de varredura consiste em uma ferramenta fundamental para a visualização da microestrutura de materiais sólidos.

O princípio de funcionamento da técnica é mostrado na Figura 2.13, esta se baseia na emissão de um feixe de elétrons gerado por um filamento de tungstênio, que incide sobre a amostra provocando a emissão de diversos sinais resultantes desta interação. Os sinais originados pela amostra possuem diferentes energias, onde os principais elétrons secundários, elétrons retroespalhados e os raios-X, são detectados e interpretados de acordo com a intensidade de cada sinal, formando a imagem em um monitor com ampliações de até 900.000 vezes (Dedavid et al. Maliska).



Figura 2. 13- Esquema de funcionamento do MEV. Adaptado de (Dedavid et al.).

As análises obtidas possuem diferentes características que são dependentes do tipo de radiação que as originou como, por exemplo:

<u>Imagem por elétrons secundários</u>- Forma-se a partir da transferência de energia do feixe incidente para os átomos da amostra (interação inelástica), fazendo com que os elétrons sejam emitidos da amostra com energia inferior a 50 eV. Este tipo de imagem proporciona aparência tridimensional e também uma alta resolução.

<u>Imagem por elétrons retroespalhados</u>- Constitui-se pela radiação emitida pela amostra na qual ocorre mudança na trajetória do elétron, sem que haja alteração considerável de sua energia cinética (interação elástica), com isso os elétrons são emitidos da amostra com energia variando de 50 eV ao valor da energia dos elétrons primários. Imagens com contraste composicional e topográfico, gerado a partir do número atômico e do relevo da amostra respectivamente, consistem no ponto forte desta análise.

<u>Espectroscopia de Energia Dispersiva</u>- Junto à análise visual de um material é possível obter uma identificação química qualitativa e quantitativa da amostra através do equipamento de microanálise por energia dispersiva, que se encontra acoplado ao MEV, o EDS (Energy Dispersive Spectroscopy). Este permite a identificação imediata das espécies químicas presentes em uma determinada região da amostra.

O princípio da técnica consiste na identificação dos raios-X gerados por interações inelásticas entre o feixe e a amostra, os raios se formam pela transição de elétrons entre os níveis de energia dos átomos da amostra, estas transições proporcionam a emissão de fótons

que são característicos de cada tipo de átomo, permitindo assim sua identificação (Dedavid et al. Maliska).

Espectrofotômetro UV-vis

A fotocolorimetria consiste em uma técnica através da qual se pode determinar a concentração de espécies químicas em um analito, mediante a absorção de energia radiante.

Um espectrofotômetro é composto pelos seguintes itens: Fonte luminosa, monocromador, porta amostras e um detector. Observa-se ainda na parte externa do equipamento, a presença do seletor de filtro, que é utilizado na escolha do comprimento de onda do feixe de luz que incidirá sobre a cubeta.

A análise por fotocolorimetria pode ser empregada para se determinar a concentração de substâncias coloridas, como também incolores que possam formar compostos coloridos através de reações adequadas (Oliveira, 2010).

O princípio da técnica consiste na medida da absorbância ou transmitância da radiação pela solução em análise. O funcionamento consiste na incidência de luz monocromática em uma amostra com espessura conhecida, normalmente inserida em cubeta de 1,0 cm tal radiação apresenta-se com menor intensidade ao atravessar a solução que contém o analito, Figura 2.14.



Figura 2. 14-Esquema de funcionamento de um espectrofotômetro. Adaptado de (Skoog et al. 2002).

A relação quantitativa na medida da concentração é dada pela lei de Lambert-Beer, onde se estabelece que a absorbância é diretamente proporcional a concentração da espécie absorvente. O valor da absorção de luz pela amostra pode ser calculado pela Equação 6:

$$A = \log I_0 / I_T \qquad (6)$$

Onde: • A = Absorbância • I_0 = Luz incidente • I_T = Luz transmitida

A partir do valor da absorbância da amostra, é possível encontrar a concentração da espécie, a partir da Equação 7:

$$\mathbf{A}_{\lambda} = \boldsymbol{\varepsilon}_{\lambda} \, \mathbf{I} \, \mathbf{C} \tag{7}$$

Onde: • $A_{\lambda} = Absorbância \cdot \varepsilon_{\lambda} = Coeficiente molar \cdot I = Espessura da solução \cdot C = Concentração$

Como a relação entre concentração e absorção de luz é linear, a análise por fotocolorimetria baseia-se na utilização de uma solução de concentração conhecida da espécie a ser analisada, onde ao se realizar a medida de absorção em diferentes concentrações, se constrói a curva padrão de calibração da solução. Ao se utilizar a curva padrão, é possível medir a quantidade do composto de concentração desconhecida, por meio de uma simples interpolação matemática (El-Maghraby et al. 2010; Oliveira, 2010).

2.5.2- Caracterização Mecânica

Ensaio de Resistência à Compressão

O comportamento mecânico de um material reflete a relação entre a sua deformação a uma carga aplicada. O ensaio de compressão consiste na avaliação da resistência de um determinado corpo de prova que se encontra sob uma força compressiva uniaxial. A tensão de compressão é obtida a partir da força aplicada dividida pela área de seção transversal do corpo de prova, como mostra a Equação 8:

$$\sigma_c = F_{m/A_s} \qquad (8)$$

Onde: • σ_c - Resistência à compressão (MPa) • F_m – Força aplicada (N) • A_s – Área da seção transversal (mm²)

O ensaio de compressão é realizado para que seja conhecido o desempenho de um material quando este é submetido a deformações grandes e permanentes, ou quando o material é frágil sob tração (Callister e William, 2008).

O ensaio de flexão transversal consiste na flexão de uma barra até a sua fratura. Para tal, utiliza-se uma técnica de carregamento em três pontos. O princípio de avaliação da resistência por este método se baseia na aplicação de uma carga na parte superior da superfície do corpode-prova, sendo esta colocada em um estado de compressão, enquanto a superfície inferior está sob tração.

O valor da tensão é calculado a partir da espessura do corpo de prova, do momento fletor e do momento de inércia da seção transversal. A resistência à flexão para o ensaio de três pontos é determinada pelo valor da tensão no momento da fratura, esta pode ser calculada pela Equação 9:

$$\sigma_{\rm f} = 3F_{\rm f.}L / 2bd^2 \qquad (9)$$

 $\label{eq:Gamma} \begin{array}{ll} \bullet \ \sigma_f \text{-} \ Resistência à flexão (MPa) & \bullet \ F_f \text{-} \ Força \ aplicada \ (N) \\ \end{array}$ Onde: $\begin{array}{ll} \bullet \ L \text{-} \ Distância \ entre \ os \ pontos \ (mm^2) & \bullet \ bd \text{-} \ Seção \ transversal \ retangular \ (mm^2) \end{array}$

Diante da fragilidade de alguns materiais, o ensaio de resistência à flexão funciona como um substituto ao ensaio de tração. Isto ocorre devido à exigência de formas geométricas de difícil moldagem para realização deste ensaio, além disso, os corpos-de-prova normalmente são fraturados ao se tentar prendê-los para uma medida de tração (Callister e William, 2008).

3-Procedimento Experimental

3.1- Preparo e caracterização de cerâmicas monolíticas de gesso

3.1.1-Caracterização

FTIR

A caracterização por espectroscopia de infravermelho foi utilizada como uma importante técnica de análise qualitativa, para o reconhecimento dos grupos funcionais característicos do material em estudo.

Neste trabalho, foi utilizado o equipamento de FTIR marca Bruker, modelo FS66, localizado no Departamento de Química da UFPE. As amostras foram misturadas com 0,3 g de KBr e prensadas em forma de pastilhas, estas foram analisadas por técnica de transmitância, na região de 4000 a 500 cm⁻¹.

DRX

Para o estudo microestrutural dos materiais deste trabalho, foi utilizado o equipamento de DRX localizado no Departamento de Química da UFPE, marca SIEMENS, modelo Difract ACT série 1000, utilizando fonte de radiação Cu-K α , com difratogramas registrados com um passo de 0,02° em 2 θ e tempo de integração de 1s por ponto.

MEV E EDS

Para analisar a morfologia, tamanho das partículas e fases presentes nas amostras, foram obtidas imagens por meio do equipamento MEV, marca HITACHI, modelo TM-1000; Tabletop Microscope, localizado no Instituto de Pesquisa em Ciência dos Materiais da UNIVASF.

Além das imagens, foram obtidos espectros na microanálise por energia dispersiva, por meio do equipamento de EDS acoplado ao MEV, para observação química qualitativa e quantitativa da composição das amostras em uma determinada região.

ESPECTROFOTÔMETRO UV-vis

Análises referentes à concentração de fósforo nas amostras, foram realizadas em um equipamento Espectrofotômetro, Biospectro-modelo SP-22, localizado no Laboratório de Solos da UNIVASF, utilizando-se um comprimento de onda de 660nm.

3.1.2-Obtenção e avaliação da trabalhabilidade da pasta

Para o desenvolvimento deste estudo, inicialmente foram preparadas pastas a partir do pó de gesso β (CaSO₄. 0,5H₂O), fornecido pela Indústria Gesso Mineral, sendo o pó previamente caracterizado. A água utilizada no processo foi deionizada em um deionizador Millipore.

O preparo das pastas foi realizado segundo a norma NBR 12129, (Canut, 2006), a qual é descrita de acordo com a seguinte seqüência de etapas:

1-Polvilhamento do pó de gesso sobre á água durante um minuto;

2-Repouso do sistema por dois minutos;

3-Homogeneização da mistura por um minuto.

Seguindo-se este procedimento, foram avaliados os tempos de trabalhabilidade das pastas de gesso, segundo a norma alemã DIN 1168-Método da espátula, (Antunes, 1999), onde por meio da qual foram desenvolvidos diversos ensaios, variando-se as proporções de água nas razões, a/g de 0,5-0,7.

A norma DIN 1168 consiste em moldar uma bolacha com 5,0 mm de espessura e 100 mm de diâmetro, mostrada na Figura 3.1. A partir daí, faz-se cortes na bolacha e observa-se o momento em que o corte não mais se refaz. Neste instante, caracteriza-se o *início da pega*, ou seja, o início do endurecimento da pasta.

Para avaliação do *final da pega*, é necessário que se pressione o dedo sobre a bolacha, se este deixar impressão na pasta, a pega ainda não foi concluída, ou seja, o final da pega é determinado pelo momento em que o dedo não mais deixa impressão sobre a pasta (Antunes, 1999).



Figura 3. 1- Esquema para avaliação de início e fim de pega, segundo a norma DIN 1168. (Antunes, 1999).

3.1.2-Produção de corpos de prova e caracterização mecânica do gesso

Seguindo o mesmo procedimento de preparo da pasta e utilizando-se razões a/g de (0,5 - 0,7), foram obtidos corpos de prova para a caracterização mecânica do material. Os corpos foram formados pela adição da pasta em moldes cilíndricos de PVC com dimensões (h=34 mm x \emptyset =17 mm) para ensaios de resistência à compressão (σ_c) e moldes retangulares de silicone com dimensões (a=10 mm x b=10 mm x c=60 mm) para ensaios de resistência à flexão (σ_f), como mostrado na Figura 3.2.



Figura 3. 2- a) Desenho do molde cilíndrico; b) Desenho do molde retangular; c) Corpo de prova cilíndrico de gesso e d) Corpo de prova retangular de gesso.

Após a cura dos corpos de prova durante uma média de 14 dias, à temperatura ambiente, estes antes de seguirem para os testes de resistência mecânica, tiveram suas massas e medidas geométricas anotadas, para o cálculo de suas respectivas porosidades, através da Equação 10, (Akiyoshi et al. 2001).

$$\varepsilon (\%) = \frac{1 - \left(\frac{\varphi g}{\varphi s}\right)}{100}$$
 (10)

Onde: . ε - Porosidade . ϕ_g - Densidade geométrica . ϕ_s - Densidade específica do sólido

Caracterização dos blocos de gesso

Os testes de resistência mecânica do gesso foram realizados em uma Máquina Universal de Ensaios Mecânicos, modelo (EMIC- DL 10000). Para os testes de σ_c foram confeccionados 10 corpos de prova, para cada razão (a/g=0,5-0,7). Durante os ensaios foi aplicada uma taxa de compressão de 2,0 mm/min., e célula de carga de 5,0 kN.

Nos testes de σ_f , também se utilizou 10 corpos de prova, para cada razão (a/g=0,5-0,7). Para estes ensaios, foi aplicada uma taxa de compressão de 1,0 mm/min., e célula de carga de 500N. Os equipamentos utilizados na caracterização mecânica dos materiais podem ser vistos na Figura 3.3.



Figura 3. 3- a) Máquina Universal de Ensaios Mecânicos; b) Ensaio de compressão e c) Ensaio de flexão.

3.2- Preparo e caracterização dos compósitos de G/PHB e G/PVA

3.2.1-Obtenção da pasta e avaliação do trabalhabilidade

Inicialmente foram realizadas as caracterizações do polímero PHB, fornecido pela PHB Industrial (SP), pelas técnicas de FTIR, DRX e MEV. O PVA (99% hidrolisado, ponto de fusão >113°C e densidade 1, 269 g/cm³), adquirido da Aldrich (USA), foi caracterizado pela técnica de FTIR.

O preparo dos compósitos G/PHB e G/PVA consistiu na mistura dos pós (Gesso e PHB) e (Gesso e PVA), sendo cada mistura polvilhada sobre a água, seguindo a norma NBR 12129. Os compósitos foram testados em diversas porcentagens de polímero, ou seja, (1, 5, 10, 15, 20e 30% em massa de PHB) e (1, 5, 10 e 15% em massa de PVA). Para ambos os compósitos, utilizou-se razão fixa de água, a/g= 0,7. As amostras foram avaliadas quanto aos seus respectivos períodos de trabalhabilidade, nas diferentes proporções dos polímeros, PHB e PVA, utilizando-se a norma DIN 1168

Os compósitos G/PHB e G/PVA tiveram sua microestrutura caracterizada por meio das diversas técnicas já descritas, no intuito de se observar a interação ocorrida entre os materiais precursores.

3.2.2-Produção de corpos de prova e caracterização mecânica dos compósitos

Os corpos de prova dos compósitos G/PHB e G/PVA, foram moldados e caracterizados quanto a sua resistência mecânica ($\sigma_c \in \sigma_f$) seguindo a mesma metodologia empregada para o gesso puro. Entretanto a razão a/g utilizada foi de 0,7. Este valor foi definido, de acordo com os ensaios de trabalhabilidade realizados inicialmente, a partir dos quais foi constatada uma baixa trabalhabilidade das pastas dos compósitos em razões a/g inferiores a 0,7.

A porosidade dos corpos foi calculada pela aplicação da Equação 10. A densidade dos corpos, necessária para obtenção dos dados de porosidade foi calculada pela Equação 11.

$$\mathbf{dc} = \frac{\mathbf{dg.} (\% \text{ massa de gesso}) + \mathbf{dp.} (\% \text{ em massa do polímero})}{100}$$
(11)

Onde: $\bullet \mathbf{d}_{C}$ - densidade do compósito $\bullet \mathbf{d}_{g}$ - densidade do gesso e $\bullet \mathbf{d}_{P}$ - densidade do polímero.

No caso dos compósitos G/PVA, um procedimento para retirada do polímero foi realizado para a obtenção de corpos porosos do material. O processo foi realizado pelo preparo do compósito G/PVA, idem aos corpos obtidos no procedimento inicial. Estes corpos foram colocados, após cura em um balão com água sob aquecimento de aproximadamente 90 °C, em banho Maria por aproximadamente 2 horas, para solubilização e retirada do PVA.

Depois da retirada do polímero e formação dos poros, os corpos foram colocados para secar em estufa a uma temperatura média de 50°C, e, por conseguinte, foram deixados à temperatura ambiente. Após secos, cada corpo de prova foi pesado, determinando a porosidade, e então foram caracterizados quanto a sua resistência mecânica.

3.3- Conversão química do gesso e compósitos gesso/polímeros em HAp

3.3.1-Conversão do gesso em hidroxiapatita (HAp)

Os ensaios de conversão química do gesso em HAp foram realizados, variando os seguintes parâmetros reacionais: Concentração das soluções, temperatura, pH e tempo de ensaio, como mostrado na Tabela 3.1.

| Concentração da solução | Temperatura | Tempo | Abreviatura |
|--|-------------|----------|-------------|
| (NH ₄) ₂ HPO ₄ | | | |
| $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ | 50C° | 8 horas | HAp50/8 |
| $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ | 75C° | 8 horas | HAp75/8 |
| $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ | 100C° | 16 horas | HAp100/16 |
| $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ | 100C° | 24 horas | HAp100/24 |
| $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ | 100°C | 36 horas | HAp100/36 |

Tabela 3.1-Parâmetros reacionais utilizados nas reações de conversão.

Os reagentes utilizados nos experimentos foram: Fosfato de Amônio Dibásico $(NH_4)_2HPO_4$ e Hidróxido de Amônio NH_4OH , ambos de grau analítico, obtidos da Vetec Química Fina Ltda, Brasil. O diagrama mostrado na Figura 3.4, apresenta um resumo do processo para obtenção da HAp.



Figura 3. 4- Diagrama em blocos do processo de produção de corpos sólidos de HAp.

Das condições avaliadas para a conversão do gesso em HAp, verificou-se que os melhores resultados foram obtidos para os seguintes parâmetros: Concentração das soluções $(NH_4)_2HPO_4$ 0,5 mol.L⁻¹ e NH₄OH 6,0 mol.L⁻¹, Temperatura igual a 100°C e Tempo de reação de 36 horas.

O aparato experimental utilizado para realização da síntese é mostrado na Figura 3.5



Figura 3. 5- Montagem experimental utilizada nos ensaios de conversão química do gesso em hidroxiapatita. Em destaque, o balão de duas bocas contendo eletrodo e termômetro.

Seis unidades dos corpos de prova de gesso depois de curados são convertidos em HAp, aplicando-se os parâmetros reacionais definidos até então. Após a obtenção dos blocos de HAp, estes são caracterizados quanto a sua resistência mecânica de $\sigma_c \in \sigma_f$.

Os corpos de prova utilizados para ensaios de resistência mecânica da HAp, podem ser vistos na Figura 3.6.



Figura 3. 6- Corpos-de-prova: a) Forma cilíndrica, após ensaio de conversão; b) Forma retangular, antes do ensaio de conversão.

3.3.2-Estudo da concentração do fósforo no processo de conversão do gesso em hidroxiapatita.

O experimento utilizado para medida da concentração de fósforo nas amostras (G/HAp), foi baseado e adaptado a partir da técnica de análise da concentração de fósforo em solos (EMBRAPA, 1998).

Dissertação de Mestrado – Pós-Graduação em Ciência dos Materiais- UNIVASF

A metodologia consiste na extração do fósforo da amostra por meio de uma solução composta por dois ácidos, sulfúrico e clorídrico, onde a determinação do fósforo é feita através da leitura da intensidade da cor do complexo fosfomolíbdico produzido pela redução do molibdato com o ácido ascórbico.

O diagrama mostrado na Figura 3.7, apresenta um resumo do processo experimental para a determinação do fósforo nas amostras.



Figura 3. 7- Diagrama em blocos mostrando o processo utilizado na verificação da concentração de fósforo nos blocos de G/HAp.

Para realização destes experimentos foram utilizados os reagentes: Fosfato de Potássio Monobásico (KH₂PO₄), Ácido Sulfúrico (H₂SO₄), Ácido Clorídrico (HCl), Subcarbonato de Bismuto [Bi₂O₂(CO₃)], Molibdato de Amônio [(NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O] e Ácido Ascórbico em pó (C₆H₈O₆), sendo todos os reagentes de grau analítico.

A Tabela 3.2 mostra os parâmetros reacionais empregados para as diferentes análises de fósforo.

| Reações | Concentração da solução (NH ₄) ₂ HPO ₄ | Temperatura | Quantidade de Blocos | Тетро |
|---------|---|-------------|-------------------------|------------|
| 1 | $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ | 100C° | 6 | 8-36 horas |
| 2 | $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ | 100C° | 12 | 8-36 horas |
| 3 | $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ | 100C° | 6 | 8-36 horas |

 Tabela 3.2- Parâmetros reacionais utilizados na conversão de blocos de gesso em HAp, para estudo da concentração de fósforo.

O teor de fósforo em amostras formadas em diferentes tempos e condições reacionais foi realizado no intuito de se constatar a melhor concentração da solução $(NH_4)_2HPO_4$ e quantidade da massa de gesso, para conversão dos blocos em HAp. A primeira etapa para realização desta análise consiste na obtenção de uma curva padrão, formada por concentrações de fósforo conhecidas e suas respectivas absorbâncias.

Formação da curva padrão do fósforo

Para construção da curva foi utilizada solução padrão de fósforo, obtida pela dissolução do KH₂PO₄ em água. As soluções foram preparadas nas concentrações (1; 1,5; 2; 2,5 e 3 mg de P/L).

Solução ácida de molibdato de amônio diluída, $1,92 \times 10^{-4}$ mol. L⁻¹ foi obtida pela diluição em água da solução ácida de molibdato de amônio concentrada, preparada previamente, a partir dos reagentes subcarbonato de bismuto, ácido sulfúrico P.A e molibdato de amônio.

As medidas de absorbância relativas a cada concentração de fósforo, para formação da curva é feita pela adição de 5 mL de cada solução padrão em erlenmeyers de 125 mL. A medida do branco ocorre pela adição de 5mL de água a um erlenmeyer, ou seja, 0 mg da solução padrão. A cada um destes erlenmeyers, são adicionados 10 mL de solução ácida de molibdato de amônio 1,92 x 10^{-4} mol. L⁻¹ e (±30 mg) de ácido ascórbico. Os erlenmeyers com as respectivas soluções são agitados e deixados em repouso para o desenvolvimento da cor (azul) durante uma hora.

Decorrido o tempo, as soluções são adicionadas a cubetas de quartzo de 1,0 cm, sendo estas colocadas em um espectrofotômetro para medidas de absorbância utilizando-se filtro vermelho, com comprimento de onda de 660 nm. Depois de anotados os dados de absorbância para os respectivos valores das concentrações de fósforo, o experimento foi repetido três vezes para obtenção de um valor médio.

Diante de todos os dados obtidos, um gráfico foi plotado gerando uma reta. A partir desta, obteve-se a equação da reta, utilizada no cálculo das concentrações das amostras de HAp.

Cálculo da concentração de fósforo em amostras G/HAp

Este experimento ocorreu pela obtenção de amostras a partir de reações de conversão, onde foi retirado do sistema um corpo sólido para os tempos (8, 16, 24 e 36h) mostrados na Figura 3.8.



Figura 3. 8- Amostras obtidas por meio da Reação 1, onde são observados os diferentes estágios de conversão do gesso em HAp, de acordo com os respectivos tempos de ensaio.

Para extração do fósforo, 0,5g do pó de cada amostra foi colocado em erlenmeyers de 250 mL com 100 mL de solução extratora (solução diluída de ácido sulfúrico e clorídrico), estes foram colocados em um agitador horizontal por 5 minutos e depois deixados em repouso por 24 horas.

No dia seguinte, utilizando-se uma micropipeta, foram retirados exatamente 5 mL da solução contida em cada um dos erlenmeyers, as quais contém o fósforo dissolvido. As respectivas soluções são colocadas em diferentes erlenmeyers de 250 mL. A obtenção do branco é feita pela adição de 5 mL de água no lugar da solução problema, a todos os recipientes são adicionados 10 mL de solução ácida de molibdato de amônio diluída 1,92 x 10^{-4} mol.L⁻¹ e (±30 mg) de ácido ascórbico.

Após agitar manualmente cada um dos erlenmeyers, são adicionados 150 mL de água para a diluição de 15 mL da solução inicial. Depois de finalizar o preparo das amostras, estas são deixadas em repouso por uma hora para o desenvolvimento da cor (azul).

Decorrido o tempo, as soluções são adicionadas a cubetas de quartzo de 1,0 cm, sendo estas colocadas em um fotocolorímetro para medidas de absorbância utilizando-se filtro vermelho, com comprimento de onda de 660 nm.

Após as medidas de absorbância das amostras, os valores obtidos foram interpolados a partir da curva padrão plotada para o fósforo, sendo calculados por meio da equação da reta, os valores referentes à concentração do fósforo apresentado em cada corpo sólido.

3.3.3-Obtenção dos compósitos HAp/PHB e HAp porosa a partir dos compósitos G/PHB e G/PVA

Os experimentos de conversão química dos compósitos Gesso/Polímeros foram realizados com base nos parâmetros reacionais definidos para a conversão dos blocos de gesso em HAp. No diagrama da Figura 3.9, é mostrada a seqüência de etapas do processo.



Figura 3. 9- Diagrama em blocos, mostrando o preparo dos blocos de HAp/PHB e HAp porosa, a partir dos corpos sólidos formados por compósitos (Gesso/Polímero).

3.4- Usinagem de protótipos a partir de corpos sólidos de compósitos gesso/polímeros

Como aplicação dos materiais deste estudo, parafusos de diversos modelos foram criados, inicialmente formados por compósitos gesso/polímeros e posteriormente convertidos no biomaterial HAp, mostrando que corpos com formas pré-definidas de HAp puderam ser desenvolvidos neste trabalho.

3.4.1-Desenho dos protótipos em um programa computacional.

Os protótipos foram desenvolvidos inicialmente por meio de desenhos tridimensionais, utilizando-se o programa computacional SolidWorks 2010. A forma escolhida para os protótipos foi a de parafusos, pois estes poderiam ser obtidos através do torneamento de tarugos formados pelos compósitos.

Na Figura 3.10, são mostrados alguns dos desenhos desenvolvidos no programa.



Figura 3. 10- Desenhos tridimensionais de parafusos, desenvolvidos no Programa Computacional SolidWorks 2010.

Usinagem de parafusos e conversão destes em HAp.

Para realização da usinagem dos parafusos, primeiramente foram preparados corpos sólidos cilíndricos dos compósitos (G/PHB10% e G/PVA15%). A razão a/g utilizada foi de (0,7). Os corpos foram moldados nas dimensões (h =34 mm x \emptyset =17 mm) e (h =50 mm x \emptyset = 25 mm) estes foram moldados em duas dimensões distintas para que fosse possível o torneamento de parafusos de diversas medidas.

Os tarugos dos diferentes materiais, gesso/polímeros, depois de curados em média 14 dias, seguiram para processo de usinagem em um Torno Mecânico, marca Logic, modelo (195S), mostrado na Figura 3.11.



Figura 3. 11- a) Torno CNC utilizado na usinagem de protótipos; b) Tarugo sendo torneado para obtenção do parafuso.

Alguns parafusos usinados a partir dos compósitos gesso/polímero são mostrados e comparados respectivamente aos seus análogos virtuais na Figura 3.12.



Figura 3. 122- Desenhos tridimensionais do SolidWorks 2010 e respectivos parafusos usinados a partir dos compósitos gesso/polímero.

Dissertação de Mestrado – Pós-Graduação em Ciência dos Materiais- UNIVASF

Para o caso dos parafusos usinados a partir do compósito G/PVA, antes de seguirem a conversão química em HAp, foi realizado o processo de retirada do polímero, pela imersão dos parafusos em água à temperatura de 90°C e tempo médio de 2 horas, como mostrado na Figura 3.13.



Figura 3. 133- Processo para retirada do PVA dos parafusos obtidos do compósito G/PVA. Em destaque, protótipos submersos na água durante o processo.

A conversão química dos protótipos foi realizada segundo os parâmetros definidos anteriormente, ou seja, concentração da solução $(NH_4)_2HPO_4$ 0,5 mol. L⁻¹, concentração NH₄OH 6,0 mol. L⁻¹, Temperatura igual a 100°C, Tempo de reação de 36 horas e controle de pH durante todo o experimento.

Após o término das reações, os protótipos são lavados com água deionizada até pH neutro e então, são colocados em estufa a temperatura de 50°C para secagem.

4- Resultados

4.1- Caracterização das Matérias Primas

Foram obtidos espectros de infravermelho, difratogramas de raios-X, micrografias e análise de EDS para os materiais precursores (Gesso e PHB) e espectros de infravermelho para o polímero PVA, no intuito de se caracterizar cada material. Além disso, foram realizados ensaios de trabalhabilidade para o gesso e também o cálculo de sua porosidade. A caracterização mecânica do gesso foi realizada por meio de ensaios de (σ_c) e (σ_f).

4.1.1- Pó de gesso β - (CaSO₄. 0,5H₂O)

A Figura 4.1 apresenta as bandas de absorbância do pó de gesso. A partir do espectro, pode-se analisar os grupos funcionais presentes na amostra do hemihidrato.

Os valores experimentais das bandas de absorção características do gesso β (CaSO₄. 0,5H₂O) e (CaSO₄. 2H₂O) podem ser vistas e comparadas aos valores da literatura na Tabela 4.1.

| Experimental (cm ⁻¹) | | Literatura (cm ⁻¹) (Soares, 2005) | | s, 2005) |
|----------------------------------|----------------------------|---|----------------------------|--|
| Gesso Dihidratado | Gesso (β) Hemihidratado | Gesso Dihidratado | Gesso (β) Hemihidratado | Atribuições |
| 444 | 468 | 416 | 488 | v ₂ , SO ₄ ²⁻ |
| 595 | - | 582 | - | v _T (O-H) |
| - | 591 | 625 | 630 | |
| 670 | 663 | 672 | 672 | V4, SO4 ⁻ |
| 1003 | 1007 | 1010 | 1017 | v ₁ , SO ₄ ²⁻ |
| 1135 | | 1120 | 1080 | |
| | | - | 1110 | v ₃ , SO ₄ - |
| | 1132 | - | 1124 | v ₁ , SO ₄ ²⁻ |
| 1623 | 1625 | 1620 | 1620 | δ(Ο-Η) |
| 1682 | | 1680 | - | |
| 3243 | | 3245 | - | v (O-H) |
| 3398 | | 3405 | - | |
| 3542 | | 3491 | - | |
| - | 3556 | - | 3550 | 1 |
| - | 3612 | - | 3600 | |

| Tabela 4. 1- Freqüências | vibracionais na região | do infravermelho r | para o Gesso Hemihidratado e Dihidratado. |
|--------------------------|------------------------|--------------------|---|
| 1 | 0 | 1 | 1 |

Por meio do resultado do FTIR se pôde constatar a pureza da matéria-prima, onde bandas de absorção características do gesso foram observadas. A presença das bandas em 1625, 3556 e 3612 cm⁻¹ referentes ao grupo (O-H), confirmam a existência da água encontrada da estrutura do hemihidrato. Os grupos sulfato (SO_4^{2-}) também são identificados em 591, 663, 1007 e 1132 cm⁻¹.



Figura 4. 1- Espectro de infravermelho do sulfato de cálcio hemihidratado.

A Figura 4.2 apresenta o difratograma de raios-X do pó de gesso. Observando-se o gráfico é possível identificar as fases cristalinas características do sulfato de cálcio hemihidratado com grande predominância.

Os picos de maior intensidade são encontrados em $2\theta = 14,67^{\circ}$; $25,72^{\circ}$ e $29,79^{\circ}$ correspondentes aos seus respectivos planos (200), (220) e (400). Picos de menor intensidade foram observados em $2\theta = 31,79^{\circ}$; $42,24^{\circ}$; $49,18^{\circ}$; $52,92^{\circ}$; $54,09^{\circ}$ e $55,11^{\circ}$, estes são associados aos planos (204), (422), (424), (207), (604) e (620) respectivamente (Silva, 2010).

Alguns picos de mínima intensidade em $2\theta = 25,33^{\circ}$, $39,66^{\circ}$ e $47,58^{\circ}$ foram identificados no difratograma, estes correspodem ao material anidrita, ou seja, sulfato de cálcio sem água.



Figura 4. 2-Difratograma de Raios-X do sulfato de cálcio hemihidratado.

Os valores experimentais das intensidades referentes ao gesso β (CaSO₄. 0,5H₂O) podem ser vistos e comparados aos valores da literatura na Tabela 4.2.

| Experimental | Literatura (20) | Planos |
|--------------|-----------------|--------|
| (20) | (Silva, 2010) | |
| 14,67 | 14,4 | 200 |
| 25,33 | - | - |
| 25,72 | 25,4 | 220 |
| 29,79 | 29,4 | 400 |
| 31,79 | 31,5 | 204 |
| 39,66 | - | - |
| 42,24 | 41,9 | 422 |
| 47,58 | - | - |
| 49,18 | 49,0 | 424 |
| 52,92 | 53 | 207 |
| 54,09 | 53,8 | 604 |
| 55,11 | 55 | 620 |

Tabela 4. 2-Planos cristalinos do Gesso hemihidratado.

A Figura 4.3 apresenta a microestrutura do gesso hemihidratado. A morfologia do pó consiste principalmente de estruturas com formas lamelares, estas formas são características do (CaSO₄. 0,5H₂O), como já descrito na literatura (Canut, 2006; Silva, 2010).



Figura 4. 3- Microestrutura do pó de gesso (CaSO₄. 0,5H₂O).

O EDS mostrado na Figura 4.4, apresenta os elementos químicos que compõe a estrutura química do gesso, ou seja, cálcio (Ca), enxofre (S) e também o oxigênio (O).



Figura 4. 4- EDS referente ao pó de gesso (CaSO₄. 0,5H₂O).

4.1.2- Gesso dihidratado - (CaSO₄. 2H₂O)

A Figura 4.5 apresenta as bandas de transmitancia do gesso após hidratação. Bandas de referentes aos grupos sulfato (SO_4^{2-}) , foram identificadas em 444, 670, 1003 e 1135 cm⁻¹. Os valores encontrados para a água de hidratação correspondentes aos grupos hidroxila (O-H) são associados as bandas em 595 cm⁻¹ e 1623 cm⁻¹.



Figura 4. 5- Espectro de infravermelho obtido do sulfato de cálcio dihidratado.

Observando-se o difratograma do gesso dihidratado, Figura 4.6, pode-se constatar a predominância de fases cristalinas com picos bastante intensos em $2\theta = 11,61^{\circ}$; 20,69° e 29,16° correspondentes aos seus respectivos planos (200), (221) e (041). Picos de menor intensidade foram observados em $2\theta = 23,40^{\circ}$; 28,16°; 31,07° e 33,34°, estes são associados aos planos (040), (111), (221), (150) respectivamente (Silva, 2010).

Picos de mínima intensidade também foram verificados em $2\theta = 25,47^{\circ}$, $32,06^{\circ}$ e $34,56^{\circ}$ estes foram atribuídos as fases de transição do dihidrato, ou seja, anidrita solúvel e hemihidrato. Os valores experimentais das intensidades referentes ao gesso dihidratado (CaSO₄. 2,0H₂O) podem ser vistos e comparados aos valores da literatura na Tabela 4.3.

| Experimental | Literatura (20) (Silva, 2010) | Planos |
|--------------|----------------------------------|--------|
| 11,61 | 11,3 | 020 |
| 20,69 | 20,4 | 021 |
| 23,40 | 23,1 | 040 |
| 25,47 | - | - |
| 28,16 | 27,7 | 111 |
| 29,16 | 28,8 | 041 |
| 31,07 | 30,8 | 221 |
| 32,06 | - | - |
| 33,34 | 33,1 | 150 |
| 34,56 | - | - |

Tabela 4. 3- Planos cristalinos do Gesso dihidratado.



Figura 4. 6- Difratograma de Raios-X do sulfato de cálcio dihidratado.

A Figura 4.7 apresenta a morfologia da superfície de fratura de blocos de gesso dihidratado em diferentes razões a/g. Por meio destas, pode-se observar a mudança apresentada na morfologia do material em relação ao gesso antes da hidratação.



Figura 4. 7- Micrografias referentes à área de fratura de blocos de gesso dihidratado em diferentes razões a/g, onde: a)- a/g = 0.5; b)- a/g = 0.6 e (c)- a/g = 0.7.

A composição química do material após a hidratação, também foi observada por meio da análise de EDS, Figura 4.8. Os elementos químicos identificados correspondem aos principais componentes do sulfato de cálcio.



Figura 4. 8- EDS referente ao gesso dihidratado (CaSO₄. 2,0H₂O).

A trabalhabilidade da pasta foi avaliada em diferentes proporções a/g de (0,5-0,7). Dados referentes à porosidade do gesso foram obtidos por meio das medidas da massa e geometria dos corpos de prova. Os resultados são apresentados na Figura 4.9 a-b, respectivamente para trabalhabilidade e porosidade.



Figura 4. 9- a)-Valores para período de trabalhabilidade; b)- Porosidade geométrica; Ambos para razões a/g (0,5-0,7).

Observando-se os gráficos, pode-se constatar um aumento da trabalhabilidade e também da porosidade do gesso em relação ao acréscimo de água de amassamento. O comportamento mecânico do gesso foi avaliado através de ensaios de resistência à compressão e à flexão. Na Figura 4.10 a-b, são apresentados os valores de σ_c e σ_f em função da razão a/g, onde pode ser constatada a diminuição da resistência com o aumento da razão a/g.



Figura 4. 10- a)- Resistência à compressão; b) Resistência à flexão; Ambos para razões a/g (0,5-0,7).

4.1.3- Polímero polihidroxibutirato - (PHB)

A Figura 4.11 apresenta o espectro de FTIR do polímero PHB. As bandas de absorbância características do polímero foram observadas em 1226 e 1282 cm⁻¹ para o grupo (C-O-C) e em 1726 cm⁻¹ associado ao grupo (C=O). Outras bandas foram identificadas em 1286 cm⁻¹ referente ao estiramento (C-H), 1054 cm⁻¹ para (C-O), 1106 e 1176 cm⁻¹ (C-O-C), 1131, 1382, 1460 cm⁻¹ para (CH₃), 2972 cm⁻¹ para (C-H) e 3435 cm⁻¹ para o grupo (O-H).

Todas as absorções experimentais e ainda os valores relacionados ao PHB encontrados na literatura são mostrados na Tabela 4.4.

| Experimental (cm ⁻¹) | Literatura (cm ⁻¹) | Atribuições |
|----------------------------------|--------------------------------|-----------------------|
| | (Junior, 2008) | |
| 1054 | 1057 | C-0 |
| 1106 | 1101 | С-О-С |
| 1131 | 1133 | CH ₃ |
| 1176 | 1182 | С-О-С |
| 1226 | 1228 | C-O-C (C) |
| - | 1269 | C-O-C (A) |
| 1282 | 1278 | C-O-C (C) |
| 1286 | 1288 | C-H (A) |
| - | 1357 | C-H e CH ₃ |
| 1382 | 1378 | CH ₃ |
| 1460 | 1456 | CH ₃ |
| 1726 | 1720 | C=O (C) |
| - | 1747 | C=O (A) |
| - | 2850 | С-Н |
| - | 2931 | С-Н |
| 2972 | 2976 | С-Н |
| 3435 | 3437 | O-H |

Tabela 4. 4- Freqüências vibracionais na região do infravermelho para o PHB.



Figura 4. 11- Espectro de infravermelho obtido do polímero polihidroxibutirato.

A Figura 4.12 apresenta o difratograma de raios-X do PHB. Por meio da análise do gráfico de DRX do PHB pode-se constatar a cristalinidade do mesmo, observando-se picos bastante intensos e bem distintos no difratograma, estes são localizados em $2\theta = 13,66^{\circ}$ e 17,04° para os respectivos planos (020) e (110). São observados também picos menos intensos com caráter amorfo em $2\theta = 20,2^{\circ}$, 21,65°, 22,66°, 25,60°, 27,28°, 30,12° e 30,90° relativos aos planos (021), (101), (111), (121), (040), (002) e (200) (Pinto, 2007).

Os valores experimentais das intensidades referentes ao PHB, podem ser vistos e comparados aos valores da literatura na Tabela 4.5.

| Experimental | Literatura | Planos |
|--------------|------------|--------|
| (20) | (20) | |
| 13,66 | 13,5 | 020 |
| 17,04 | 16,9 | 110 |
| 20,2 | 20 | 021 |
| 21,65 | 21,5 | 101 |
| 22,66 | 22,4 | 111 |
| 25,60 | 25,6 | 121 |
| 27,28 | 27,2 | 040 |
| 30,12 | 30 | 002 |
| 30,90 | 31,5 | 200 |

Tabela 4. 5- Planos cristalinos do PHB. (Junior, 2008; Pinto, 2007)



Figura 4. 12- Difratograma de Raios-X obtido do polímero polihidroxibutirato puro.

Observando-se a Figura 4.13, é possível verificar a morfologia dos grãos, que mostram tamanho de partícula com variação média entre (119-192 μ m).



Figura 4. 13- Micrografia referente aos grãos do PHB.

4.1.4- Polímero polivinil álcool - (PVA)

A partir do espectro da transmitância mostrado na Figura 4.14, são observadas bandas de absorção em 850, 1234 e1428, cm⁻¹, associadas aos estiramentos dos grupos (-CH₂). Para

deformações do tipo (-CH) são relacionadas às bandas em 2907 e 2944 cm⁻¹. A ausência de uma absorção em 1740 cm⁻¹ característica de uma carbonila (C=O) referente ao grupo acetil, constata o alto grau de hidrólise do polímero (Fernandes, 2005). Outros grupos funcionais encontrados na estrutura química do PVA foram identificados em 1096 cm⁻¹ (-CO e OH), 1144 cm⁻¹ (C-C e C-O), 1338 cm⁻¹ (-CH e OH), 1564 cm⁻¹ (-COO⁻) e 3290 cm⁻¹ para o estiramento (O-H).

Todas as absorções experimentais e os valores relacionados ao PVA, encontrados na literatura são mostrados na Tabela 4.6.

| Experimental | Literatura (cm ⁻¹) | Atribuições |
|---------------------|--------------------------------|-------------------|
| (cm ⁻¹) | (Fernandes, 2005) | |
| 850 | 850 | -CH ₂ |
| 1090 | 1096 | -CO e O-H |
| 1148 | 1144 | C-C e C-O |
| 1234 | 1235 | -CH ₂ |
| - | 1320 | -CH2 |
| 1338 | 1326 | -CH e O-H |
| - | 1376 | -CH ₂ |
| 1428 | 1430 | -CH ₂ |
| 1564 | 1570 | -COO [.] |
| 1666 | - | - |
| 2314 | - | - |
| 2907 | 2910 | -CH |
| 2944 | 2942 | -CH |
| 3290 | 3340 | 0-Н |

Tabela 4. 6- Freqüências vibracionais na região do infravermelho para o PVA



Figura 4. 14- Espectro de infravermelho do polímero polivinil álcool (99% hidrolisado).

Dissertação de Mestrado – Pós-Graduação em Ciência dos Materiais- UNIVASF

4.2-Caracterização dos Compósitos Gesso/Polímero

Foram obtidos espectros de infravermelho, difratogramas de raios-X, micrografias e análise de EDS para todos os compósitos obtidos (G/PHB e G/PVA), no intuito de se observar a interação apresentada por cada material. Além disso, foram realizados ensaios de trabalhabilidade e também o cálculo de suas respectivas porosidades. A caracterização mecânica dos compósitos foi realizada por meio de ensaios de $\sigma c \in \sigma_f$.

4.2.1- Compósito Gesso e Polihidroxibutirato - (G/PHB)

A Figura 4.15 apresenta o espectro de FTIR do compósito G/PHB(10%). São observadas bandas de absorbância em 599, 674 e 1139 cm⁻¹, associadas ao grupo ($SO_4^{2^-}$), os valores referentes às hidroxilas (-OH) características da água de hidratação do gesso foram identificadas em 1624, 3238, 3406 e 3545 cm⁻¹, além destas, também foi observada a presença da absorção em 1680 cm⁻¹ para o grupo (-OH), típica do sulfato de cálcio dihidratado (Soares, 2005).

Em 1061cm⁻¹ é verificada uma banda correspondente ao estiramento (-C-O). Para o grupo (C-O-C) uma banda em 1227 cm-¹ foi detectada, característica do PHB. Outros valores de absorção específicos do PHB foram observados em 1285, 1381, 1463, 1723 e 2931 cm⁻¹, estes são relacionados aos respectivos grupos funcionais (-CH), (-CH₃), (-CH₃), (C=O) e (-CH) (Junior, 2008).



Figura 4. 15- Espectro de infravermelho do compósito G/PHB com adição de 10% em massa do polímero em relação ao gesso.
O difratograma do compósito G/PHB, Figura 4.16, mostrou picos referentes ao gesso em: 11,65°; 20,78°; 23,39°; 29,16°; 28,14° e 31,13°, estes foram relacionados aos respectivos planos cristalinos do sulfato de cálcio dihidratado, (020), (021), (040), (111), (221), (Silva, 2010).



Figura 4. 16- Difratograma de Raios-X do compósito G/PHB com adição de 10% em massa do polímero em relação ao gesso.

A Figura 4.17 apresenta micrografias do compósito G/PHB, onde foi possível identificar diferentes fases presentes na amostra, estas são respectivas aos cristais de gesso e também ao polímero PHB.



Figura 4. 17- Micrografias relativas ao compósito G/PHB. Em a)- Visão geral em uma área da amostra; e b)-Área com aumento mostrando a interação entre PHB e dihidrato. As setas destacam a presença do PHB na amostra.

Na Figura 4.18, pode-se observar os elementos químicos característicos do gesso. Para o PHB pode-se associar os elementos carbono e também o oxigênio, principais constituintes da estrutura molecular do PHB. A presença do alumínio é atribuída ao porta amostras utilizado durante a análise.



Figura 4. 18- EDS referente ao compósito G/PHB.

O efeito da concentração de PHB na trabalhabilidade e na porosidade geométrica dos corpos do compósito G/PHB, é apresentado na Figura 4.19 a-b. Onde é possível verificar a redução da trabalhabilidade apresentada pela pasta e o aumento da porosidade do compósito G/PHB, ambos em função do acréscimo das porcentagens do polímero utilizado.



Figura 4. 19- a)- Tempo de trabalhabilidade; b)- Porosidade geométrica; Ambos referentes ao compósito G/PHB com razão a/g=0,7.

O comportamento mecânico do compósito G/PHB também foi avaliado por meio de ensaios de $\sigma c \in \sigma_f$. Nos gráficos da Figura 4.20 a-b, são mostrados os valores obtidos para a tensão de ruptura do material.

De acordo com os resultados apresentados, pode-se observar o decréscimo da resistência em função da adição do PHB ao gesso, sendo o mesmo comportamento identificado para os ensaios de $\sigma c \in \sigma_f$.



Figura 4. 20- a)-Resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos; b)-Resistência à flexão de corpos de prova retangulares; Ambos para o compósito G/PHB com razão a/g=0,7.

4.2.2- Compósito Gesso e Polivinil álcool - (G/PVA)

A Figura 4.21 apresenta o espectro de FTIR obtido para o compósito G/PVA. A análise das absorções apresentadas, antes e após a retirada do polímero, permitem a verificação de uma possível interação entre o gesso e o PVA e também a observação da permanência ou não do polímero após o tratamento em água.

Pode-se constatar a presença inalterada dos grupos funcionais característicos do gesso em 599, 665 e 1128 cm⁻¹ para o $(SO_4^{2^-})$ e em 1617, 1681, 3239, 3999 e 3542 cm⁻¹ para as hidroxilas referentes a água de hidratação (Soares, 2005).



Figura 4. 21- Sobreposição dos Espectros de infravermelho obtidos a partir do compósito G/PVA antes e após retirada do polímero em água.

A Figura 4.22 apresenta o difratograma de Raios-X obtido do compósito G/PVA. Os espectros apresentaram-se completamente idênticos para o material antes e após a retirada do polímero.



Figura 4. 22- Sobreposição dos Difratogramas de Raios-X do compósito G/PVA antes e depois do tratamento para retirada do PVA em água.

Micrografias do compósito G/PVA, são mostradas na Figuras 4.23, onde se observa a microestrutura do material antes e após a retirada do PVA.

Observando-se a morfologia do compósito, pode-se perceber na Figura 4.23-b, comparando-se com a Figura 4.23-a, a presença de poros deixados no material pela remoção do polímero. Nas imagens 4.23-c, é perceptível que os cristais estão aglomerados pela presença do PVA. A Figura 4.23-d apresenta a microestrutura do material, após remoção do PVA, observa-se a presença de uma elevada porosidade nas amostras, além da alteração da morfologia dos cristais se comparado aos cristais do dihidrato puro.



Figura 4. 23- Micrografias relativas a diferentes regiões de fratura do compósito G/PVA. a)- antes da retirada do PVA; b)-após remoção do PVA; c)-antes da retirada do polímero e d)-após remoção do PVA.

O EDS do compósito G/PVA após retirada do polímero é mostrado na Figura 4.24, onde podemos observar a presença dos elementos químicos característicos do gesso, (S, Ca e O).



Figura 4. 24- EDS referente ao compósito G/PVA depois da retirada do polímero.

Na Figura 4.25 a-b, são apresentados os valores referentes ao período de trabalhabilidade medido para a pasta do compósito G/PVA e também da porosidade calculada para o mesmo, antes e depois da retirada do polímero.

Foi observado que a adição do polímero ao gesso provoca a redução da trabalhabilidade da pasta do compósito, enquanto que a porosidade do compósito é reduzida em relação ao gesso puro e em função do aumento da proporção do PVA.



Figura 4. 25- a)- Valores do tempo de trabalhabilidade; b) Porosidade geométrica; Ambos referentes ao compósito G/PVA para razão a/g=0,7.

A partir da Figura 4.26, pode-se constatar o aumento da resistência à compressão e à flexão, para o compósito em função do aumento de PVA utilizado.

Para os ensaios referentes ao compósito sem o polímero, percebe-se a redução da resistência também em função da proporção do PVA.



Figura 4. 26- a)- Resistência à compressão; b)- Resistência à flexão; Correspondentes a diferentes porcentagens em massa do polímero e também para o compósito antes e depois da retirada do PVA.

4.3-Caracterização dos Corpos sólidos de HAp

4.3.1- Conversão de blocos de gesso em HAp

Os resultados referentes aos experimentos de conversão desenvolvidos para diferentes parâmetros, mostrados na Tabela 3.1, são apresentados a seguir. Por meio destes resultados, pode-se observar a ocorrência da reação de conversão para diferentes estágios, verificando-se passo a passo a transformação do dihidrato em HAp.

»*Resultado para os parâmetros: Solução (NH₄)*₂*HPO*₄ 0,5 mol. L^{-1} , *Temperatura 50 °C e 8 horas de experimento (HAp50/8)*.

Na Figura 4.27 são apresentadas as micrografias referentes à morfologia da fratura do bloco de gesso após ensaio de conversão química deste em HAp. Ao observar as imagens pode-se verificar a presença dos cristais de gesso com suas formas inalteradas. Foi detectado ainda pela análise das micrografias, o surgimento de uma fina camada sobre os cristais do dihidrato. Esta foi avaliada quanto a sua composição química, por meio da microanálise de energia dispersiva (EDS) apresentado na Figura 4.28.



Figura 4. 27- Micrografias para a fratura de blocos, referentes ao ensaio de conversão HAp50/8. a)-Visão geral da amostra e b)- Aumento de uma região de a).

Analisando-se a Figura 4.28, referente à análise de EDS da amostra, observar-se a existência de um pico de fósforo que pode ser associado à HAp. No entanto, o pico de enxofre característico do gesso, permanece com elevada intensidade junto aos picos de cálcio.



Figura 4. 28- EDS referente ao bloco de gesso após 8 horas de ensaio de conversão.

»Resultado para os parâmetros: Solução (NH_4)₂HPO₄ 0,5 mol. L⁻¹, Temperatura 75 °C e 8horas de experimento (HAp75/8).

O gráfico mostrado na Figura 4.29, apresenta o espectro de infravermelho obtido para os blocos de gesso após ensaio de conversão química destes em HAp. Por meio das absorções observadas, pode-se verificar a ocorrência do deslocamento das bandas características do material.

Comparando os espectros referentes ao dihidrato antes e depois do experimento, foi observado o surgimento de uma leve absorção em 1406 cm⁻¹ formada após a reação. Esta é

característica do grupo $(CO_3^{2^-})$ e consiste em um íon que facilmente é incorporado na estrutura da HAp, substituindo grupos como $(PO_4^{3^-})$ e (-OH), (Gouveia et al. 2006).



Figura 4. 29- Espectros de infravermelho. a)- Gesso dihidratado; b)- Amostra após ensaio de conversão, HAp75/8.

A Figura 4.30, mostra o difratograma de Raios-X obtido para amostras HAp75/8, onde se pode constatar que as fases cristalinas referentes ao gesso permaneceram inalteradas, pois os picos do dihidrato apresentaram-se com seus respectivos valores característicos.

Foi observado também no difratograma da amostra HAp75/8, picos de mínima intensidade que podem ser associados a algum vestígio de HAp no material.



Figura 4. 30- Difratogramas de Raios-X. a)- Gesso dihidratado; b)- Amostra após ensaio de conversão HAp75/8.

Na Figura 4.31 são apresentadas as micrografias obtidas para a superfície (a-b) e fratura (c-d) dos blocos referentes à HAp75/8. É observada na Figura 4.31 (a-b), a presença de estruturas com pequenas formas circulares, em relação aos cristais do dihidrato que também estão presentes no material.

Nas imagens para a região de fratura do bloco, Figura 4.31 c-d, pode-se constatar a presença mínima de partículas com formas circulares, além disso, observa-se uma leve distorção dos cristais característicos do dihidrato.



Figura 4. 31- Micrografias da amostra HAp75/8, a)- Superfície; b)-Aumento de a); c)- Fratura e d)-Aumento de c).

Por meio do EDS, Figura 4.32, verifica-se a presença de um pico de fósforo de grande intensidade referente à HAp. Pode-se observar ainda, a existência do pico de enxofre em mínima intensidade.



Figura 4. 32- EDS referente ao bloco de gesso, após ensaio de conversão HAp75/8.

»Resultado para os parâmetros: Solução $(NH_4)_2$ HPO₄ 0,5 mol. L⁻¹, Temperatura 100 °C e 16 horas de experimento (HAp100/16).

A Figura 4.33-b, apresenta o espectro de infravermelho obtido para a amostra HAp100/16. Espectro referente ao gesso dihidratado é mostrado na Figura 4.33-a

Foi identificado no espectro da Figura 4.33-b, o surgimento de absorções em 562 e 1031 cm⁻¹, associadas ao grupo (PO_4^{3-}) e em 869 e 1406 cm⁻¹ característicos do (CO_3^{2-}). A presença destas bandas confirma o início da conversão química do gesso, pois as absorções referidas são características da HAp, como pode ser visto na Tabela 4.7.

| Bandas (cm ⁻¹) | | | Atribuições |
|----------------------------|--------------------|-----------------------|-------------------------------|
| (Ribeiro, 2003) | (Rigo et al. 2007) | (Rodenas et al. 2005) | |
| - | 491 | - | P-0 |
| 561 | 563 | - | PO4 ³⁻ |
| 603 | 603 | - | PO ₄ ³⁻ |
| 631 | 636 | - | 0-Н |
| - | 871 | | CO ₃ ²⁻ |
| 962 | - | 963 | PO ₄ ³⁻ |
| 1033 | 1043 | 1032 | PO4 ³⁻ |
| 1089 | 1088 | 1096 | PO4 ³⁻ |
| | | 2000-2200 | P-OH |
| | | 1410-1600 | CO3 ²⁻ |
| 1590-1630 | - | - | H ₂ O |
| 3400 | - | | H ₂ O |
| 3572 | 3574 | 3571-3572 | О-Н |

Tabela 4. 7- Freqüências vibracionais na região do infravermelho para a HAp.

A presença do dihidrato ainda é dominante, pois as principais bandas de absorção características do gesso foram detectadas em 603, 673 e 1136 cm⁻¹ associadas ao grupo (SO_4^{2-}) e também em 1618, 1688, 3247, 3403 e 3559 cm⁻¹ para o (-OH) da água de hidratação.



Figura 4. 33- Espectros de infravermelho. a)- Gesso dihidratado e b)- HAp100/16.

A Figura 4.34-b, mostra o difratograma de Raios-X obtido para HAp100/16. A análise obtida é comparada ao difratograma do dihidrato, Figura 4.34-a.

Na amostra HAp100/16, foi observado a presença de picos relativos à HAp em $2\theta = 26,09^{\circ}$, $31,82^{\circ}$ e $32,04^{\circ}$, estes podem ser confirmados e comparados aos dados da literatura, observando-se a Tabela 4.8. Foi constatado também que os picos referentes ao dihidrato, permanecem como fase majoritária, porém a intensidade dos mesmos apresenta uma leve redução após o experimento.



Figura 4. 34- Difratogramas de Raios-X. a)- Gesso dihidratado e b)- HAp100/16.

| (20) | | Planos | |
|-------------------------------------|----------------------------------|---------------------|-------|
| (Araujo et al., 2007) | (Araujo et al., 2007; Tas, 1999) | (Rigo et al., 2007) | |
| 10,8 ; 16,8; 18,5; 22; 23 e 25,3 | - | 21,9 e 23 | - |
| 25,9 | 25,89 | - | (002) |
| | | | |
| 28 | 28,2 | 28,3 | (102) |
| 29 | 28,9 | 29 | (210) |
| - | - | - | - |
| 31,7 | 31,8 | 32 | (211) |
| 32,2 | 32,2 | 32,2 | (112) |
| 33 | 32,93 | 33 | (300) |
| 34 | 34,10 | 34,1 | (202) |
| 35,1 | 35,5 | 35,5 | (301) |

Tabela 4. 8- Planos cristalinos da HAp.

Na Figura 4.35 são apresentadas as micrografias obtidas para a superfície de fratura dos blocos referentes ao ensaio HAp100/16. Por meio das imagens, observa-se claramente a alteração da morfologia do dihidrato. Na Figura 4.35-a, pode-se verificar a presença de diferentes fases na amostra, onde foi verificada a presença de partículas com formas esféricas distribuídas aleatoriamente pelo material.

Uma análise da micrografia da Figura 4.35-b mostra a alteração da microestrutura do material, que se apresenta em estágio de transformação.



30 um

Figura 4. 35- Micrografias mostrando a superfície de fratura do bloco após ensaio HAp100/16. Em a)-Imagem obtida por elétrons retroespalhados e b)-Imagem obtida por elétrons secundários.

O EDS obtido de duas diferentes regiões do material, Figuras 4.36 e 4.37, constatam um maior pico de enxofre em relação ao de fósforo, para a região 1.



Figura 4. 36- EDS referente ao bloco de gesso após ensaio HAp100/16, Região 1.

No segundo espectro o pico mais intenso é conferido ao fósforo, este é majoritário quando comparado ao de enxofre, que aparece com mínima intensidade Figura 4.37. Esta ocorrência indica a presença da HAp como o material formador das partículas esféricas vistas na imagem.



Figura 4. 37- EDS referente ao bloco de gesso após ensaio HAp100/16.

»Resultado para os parâmetros: Solução (NH₄)₂HPO₄ 0,5 mol. L^{-1} , Temperatura 100 °C e 24 horas de experimento (HAp100/24).

A Figura 4.38-b, apresenta o espectro de infravermelho obtido para ensaio de conversão HAp100/24. O espectro referente ao gesso dihidratado é mostrado na Figura 4.38-a.

Foram observadas bandas de absorção em 568 e 1031 cm⁻¹ associadas ao grupo (PO_4^{3-}) típico da HAp. Além destas, verificou-se uma banda em 1106 cm⁻¹ associada ao grupo (PO_4^{3-}), característica da fase fosfato octocálcio (OCP) de fórmula [$Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4$. 5H₂O].

As absorções identificadas para o dihidrato foram detectadas em 671 cm⁻¹ para ($SO_4^{2^-}$), e em 1619, 1680, 3406 e 3555 cm⁻¹ relativas à água de hidratação do gesso. Foi observada também, a presença de uma absorção bastante intensa em 1409 cm⁻¹, esta é associada ao $(CO_3^{2^-})$ e caracteriza a formação de uma HAp carbonatada (Gouveia et al. 2006).



Figura 4. 38- Espectros de infravermelho. a)- Gesso dihidratado e b)- HAp100/24.

A Figura 4.39-b, apresenta o difratograma de Raios-X obtido para HAp100/24. A análise obtida é comparada ao difratograma do gesso dihidratado.

A presença de picos característicos da HAp foram detectados em $2\theta = 16,8^{\circ}, 22^{\circ}, 23^{\circ}, 31,8^{\circ} e 32,3^{\circ}$. Além destes, observa-se um pico característico do OCP em $2\theta = 26,18^{\circ} e em 2\theta = 23,0^{\circ} e 31,4^{\circ}$ relacionados ao Hidrogenofosfato de cálcio (DCPA) de fórmula (CaHPO₄). Os picos em $2\theta = 11,8^{\circ}; 20,9^{\circ} e 29,39^{\circ}$ foram atribuídos ao dihidrato.



Figura 4. 39- Difratograma de Raios-X. a)- Gesso dihidratado e b)- HAp100/24.

Na Figura 4.40, são apresentadas as micrografias obtidas para a superfície de fratura dos blocos referentes ao ensaio HAp100/24.

A partir da observação da microestrutura do material, pode-se verificar claramente a alteração da morfologia da amostra, onde se constata a presença de partículas de variadas geometrias. Estas estão distribuídas entre formas esféricas, circulares e também com aspecto alongado.





Figura 4. 40- Micrografias mostrando a superfície de fratura do bloco após ensaio de conversão. a), b) e c) referentes à HAp100/24.

As Figuras 4.41 e 4.42 apresentam o EDS obtido para duas diferentes regiões de fratura da amostra. Na primeira área analisada, Figura 4.41, foi constatada a existência do enxofre em um pico de maior intensidade em relação ao pico também identificado para o fósforo.



Figura 4. 41- EDS referente ao bloco de gesso após ensaio de conversão HAp100/24.

Para a segunda região, Figura 4.42, o fósforo foi elemento predominante, sendo observado em um pico de alta intensidade junto ao cálcio.



Figura 4. 42- EDS referente ao bloco de gesso após ensaio de conversão HAp100/24.

75

»Resultado para os parâmetros: Solução (NH₄)₂HPO₄ 0,5 mol. L^{-1} , Temperatura 100 °C e Tempo 36 horas de experimento (HAp100/36).

Na Figura 4.43-b, referente à HAp100/36, foram identificadas as bandas de absorção relativas à HAp em 562, 605 e 1028 cm⁻¹ associadas ao grupo (PO_4^{3-}). Grupos (CO_3^{2-}) foram identificados em 868 e 1406 cm⁻¹. Absorções em 1641 e 3100-3560 cm⁻¹ caracterizam a presença de água. Foi observado também, a presença de uma mínima absorção em 3575 cm⁻¹, esta é associada ao grupo (-OH), característico da estrutura química da HAp.



Figura 4. 43- Espectros de infravermelho. a)- Gesso dihidratado e b)- HAp100/36.

A Figura 4.44-b, apresenta o difratograma de Raios-X obtido para amostras referentes ao ensaio HAp100/36. Picos associados à HAp foram identificados em $2\theta = 10,85^{\circ}$; 16,78°; 22,91°; 25,89°; 28,13°; 28,91°; 31,81°; 32,2°; 32,89°e 34,07°. Pico referentes a fase DCPA, foram detectados em $2\theta = 23,8^{\circ}$ e 31,05°.



Figura 4. 44- Difratogramas de raios-X. a)- Gesso dihidratado e b)- HAp100/36.

Na Figura 4.45, são apresentadas as micrografias obtidas para a superfície de fratura dos blocos referentes à HAp100/36. Analisando-se a morfologia do material, pode-se constatar a completa alteração da forma de cristais prismáticos apresentados pelo gesso dihidratado. A microestrutura do material consiste de agregados de partículas com formato de pequenas placas circulares conectadas por estruturas bastante finas.





Figura 4. 45- Micrografias mostrando a superfície de fratura do bloco. a), b) e c) referentes ao ensaio HAp100/36.

O EDS obtido para a amostra HAp100/36, é apresentado na Figura 4.46. Observa-se por meio desta análise, a presença de picos relativos à HAp, sendo estes cálcio e fósforo. Além destes, o alumínio também foi detectado, este é atribuído ao porta amostras utilizado na análise, como já explicado anteriormente.



Figura 4. 46- EDS referente à fratura do bloco referente ao ensaio de conversão HAp100/36.

»Desempenho Mecânico da HAp obtida a partir do ensaio HAp100/36.

O comportamento mecânico da HAp100/36 foi avaliado por meio de ensaios de $\sigma c e \sigma_f$. Na Tabela 4.9 são mostrados os valores obtidos para a tensão de ruptura do material. De acordo com os resultados observados, foi constatado um valor médio de 4,0 ± 0,63 MPa para σc e 0,16 ± 0,009MPa para σ_f . Estes valores são referentes a blocos que apresentaram porosidade geométrica de 76%.

| σc (MPa) | 4,0 ± 0,63 |
|----------------------|--------------|
| σ _f (MPa) | 0,16 ± 0,009 |
| 8 (%) | 76 ± 1,53 |

Tabela 4. 9- Valores para resistência mecânica da HAp100/36.

4.3.2- Análise da concentração de fósforo em amostras G/HAp

Na Figura 4.47 é apresentada a curva padrão obtida pela medida de absorbância do fósforo em diferentes concentrações conhecidas.



Figura 4. 47- Curva padrão referente a medidas de absorbância do fósforo.

A partir da equação mostrada na Figura 4.47, foram calculados os valores da concentração de fósforo nas amostras obtidas em diferentes condições reacionais. As análises consistiram na medida de absorção apresentada por cada amostra e posterior aplicação dos dados na equação da reta.

O gráfico apresentado na Figura 4.48, mostra o valor das concentrações determinadas para os blocos, após processo reacional de conversão variando-se os parâmetros mostrados na Tabela 4.10.

| Reações | Concentração da | Temperatura | Quantidade de | Tempo |
|---------|--|-------------|---------------|------------|
| | solução (NH ₄) ₂ HPO ₄ | | Blocos | |
| 1 | $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ | 100C° | 6 | 8-36 horas |
| 2 | $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ | 100C° | 12 | 8-36 horas |
| 3 | $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ | 100C° | 6 | 8-36 horas |

Tabela 4. 10-Parâmetros aplicados nas reações de conversão, para análise do fósforo.

Foi verificado que a concentração da solução $(NH_4)_2HPO_4$ ao ter sido dobrada de 0,5 para 1,0 mol.L⁻¹ não apresentou influência significativa durante a conversão. Quando se trabalhou com o dobro da concentração de gesso (Figura 4.62-Reação 2), nas mesmas condições, observou-se que a concentração de fósforo detectado foi menor.



Figura 4. 48-Concentração de fósforo detectada nas amostras, obtidas a partir de reações de conversão química do gesso em HAp em diferentes condições reacionais.

4.3.3- Conversão química do compósito G/PHB em HAp/PHB

A Figura 4.49 apresenta o espectro de infravermelho obtido para o compósito HAp/PHB, obtido após aplicação da metodologia utilizada no ensaio HAp100/36.

O compósito HAp/PHB apresentou em seu espectro, Figura 4.51-b, absorções associadas ao grupo (PO_4^{3-}) em 564, 601 e 1026 cm⁻¹. Vibrações relativas ao PHB foram observadas em 1279, 1457 e 1718 cm⁻¹ para os respectivos grupos (-CH₃, -CH₃ e -C=O). Uma banda na região de 3000-3450 cm⁻¹ é conferida a presença de água na amostra, além disso, uma absorção em 3572 cm⁻¹ associada ao grupo (-OH) e a presença do (CO_3^{2-}) em 889 e 1405 cm⁻¹ confirmam a formação da fase HAp.



Figura 4. 49- Espectro de Infravermelho obtido para: a) Compósito G/PHB e b)- Compósito HAp/PHB.

O difratograma mostrado na Figura 4.50, apresenta os picos relativos ao processo de conversão do gesso em HAp. Esta análise é baseada no difratograma do compósito HAp/PHB, Figura 4.50-b.

Para a conversão do compósito G/PHB em HAp/PHB após 36 horas de reação, foram observados picos característicos da HAp, OCP, DCPA e PHB respectivamente em $(2\theta = 10,78^{\circ}; 16,89^{\circ}; 31,95^{\circ}; 32,34^{\circ}; 33,10^{\circ}; 34,3^{\circ})$, $(2\theta = 16,09^{\circ} e 26,09^{\circ})$, $(2\theta = 11,0^{\circ}; 18,2^{\circ}; 23,9^{\circ}; 28,7^{\circ}; 29,30^{\circ}; 31,2^{\circ})$ e $(2\theta = 13,65^{\circ}; 17,10^{\circ}; 21,5^{\circ}; 22,27^{\circ}; 27,3^{\circ})$. Onde pôde-se constatar a total ausência de picos do dihidrato.



Figura 4. 50- Difratograma de Raios-X para os compósitos: a)- G/PHB(10%) e b)-HAp/PHB(10%).

A Figura 4.51 apresenta a microestrutura referente a superfície de fratura dos blocos do compósito HAp/PHB, obtidos após 36 horas de conversão.

Observando-se a morfologia do material, pode-se constatar a presença de duas fases, Figura 4.51 a-b, sendo identificado como o PHB as regiões mais escuras da imagem. Analisando-se a microestrutura da HAp, Figura 4.51 c-d, observa-se partículas de geometria circular, interligadas por cristais de geometria alongada e bastante finas.





Figura 4. 51- Micrografias mostrando a superfície de fratura do bloco HAp/PHB obtido após 36 horas de conversão.

A Figura 4.52 apresenta análise da composição química do compósito HAp/PHB, onde por meio da qual, foram identificados os elementos químicos, fósforo, cálcio, oxigênio e carbono, todos relativos aos materias de interesse, HAp/PHB.



Figura 4. 52- EDS referente à fratura do bloco HAp/PHB obtido após 36 horas de reação.

»Desempenho Mecânico do compósito HAp/PHB obtido a partir do corpo sólido de G/PHB, após 36 horas de conversão.

Para a realização dos ensaios mecânicos do compósito HAp/PHB, inicialmente foi calculada a porosidade geométrica, (Equação 10) de cada bloco após a reação, utilizando-se o valor da densidade teórica da HAp (3,15 g/cm³). Na seqüência o comportamento mecânico dos corpos foi avaliado, constando-se σc = 3,54 MPa e σf = 0,078 MPa, estes dados apresentam-se em concordância, devido a elevada porosidade adquirida pelos corpos após a conversão, como observado na Tabela 4.11.

| σc (MPa) | 3,2 ± 0,26 |
|--------------------|-------------------|
| σ_{f} (MPa) | $0,075 \pm 0,005$ |
| 8 (%) | 78 ± 1,33 |

Tabela 4. 11- Valores para resistência mecânica da HAp/PHB.

4.3.4- Corpo sólido de HAp porosa obtido a partir do compósito G/PVA

Pela análise da Figura 4.53, referente ao FTIR da HAp porosa, pode-se observar a total conversão do compósito após 36 horas de experimento.

As bandas identificadas neste espectro foram todas referentes à HAp, sendo estas, 559, 602 e 1030 cm⁻¹ para grupos fosfato (PO_4^{3-}) e em 1400 cm⁻¹ para deformações do grupo carbonato (CO_2^{3-}). Além destas, absorções na região de 3000-3400 cm⁻¹ foram associadas à presença de água e em 1737 cm⁻¹ para o grupo (C=O) do polímero.



Figura 4. 53- Espectros de Infravermelho referentes a: a)- Gesso poroso obtido a partir do compósito G/PVA após retirada do polímero e b)- HAp porosa.

A Figura 4.54 apresenta o difratograma de Raios-X obtido para a HAp porosa. Nesta análise foram detectados os picos característicos da HAp em: $2\theta = 17,2^{\circ}$; $22,0^{\circ}$; $23,0^{\circ}$;

28,15°; 32,09°, 32,5°; 33,16° e 34,31° e em $2\theta = 26,05°$ para o OCP. Picos em $2\theta = 11,09°$; 29,25° e 31,3° foram atribuídos ao DCPA.



Figura 4. 54-Difratogramas de Raios-X referentes a: a)-Gesso poroso obtido do compósito G/PVA após retirada do polímero e b)- HAp porosa.

A Figura 4.55 apresenta a microestrutura referente a superfície de fratura dos blocos da HAp porosa. Observando-se a micrografia do material, pode-se constatar uma elevada porosidade na amostra, Figura 4.55 a-b. Também é possível verificar que a morfologia apresentada pela HAp obtida a partir do compósito G/PVA, seguiu o mesmo padrão já identificado nas conversões do gesso puro e do compósito G/PHB, ou seja, as partículas possuem geometria circular e são conectadas por pequenas estruturas alongadas, mostradas na Figura 4.55-c.



Dissertação de Mestrado – Pós-Graduação em Ciência dos Materiais- UNIVASF



Figura 4. 555- Micrografias mostrando a superfície de fratura do bloco HAp porosa. a), b) e c) referentes ao compósito precursor G/PVA após retirada do polímero e 36 horas de conversão.

A Figura 4.56 apresenta o EDS obtido para uma região da amostra. Por meio desta análise foram observados picos com grande intensidade referentes ao cálcio e ao fósforo, elementos característicos da HAp.



Figura 4. 56- EDS referente à fratura do bloco da HAp porosa.

»Desempenho Mecânico da HAp porosa obtida a partir do corpo sólido de G/PVA após retirada do polímero e reação de conversão de 36 horas.

O comportamento mecânico da HAp porosa foi inicialmente avaliado pelo cálculo da porosidade geométrica (Equação 10) de cada bloco após a reação, utilizando-se o valor da densidade teórica da HAp, ou seja, 3,15 g/cm³.

Na Tabela 4.12 são apresentados os dados de resistência e porosidade dos blocos, onde se observaram os valores de σ_c = 3,5 ±0,07 MPa e σ_f =0,11 ±0,006 MPa, estes referem-se a blocos com porosidade média de 80%.

| σc (MPa) | 3,5 ± 0,07 |
|--------------------|---------------|
| σ_{f} (MPa) | 0,11 ± 0,006 |
| 8 (%) | $80\pm0,\!88$ |

Tabela 4. 12-Valores para resistência mecânica da HAp/PHB.

4.4- Usinagem de parafusos em torno mecânico a partir dos compósitos G/PHB e G/PVA

Na Figura 4.57 é mostrado um exemplo de parafuso obtido pela usinagem e conversão dos corpos sólidos dos compósitos gesso/polímero.



Figura 4. 57- Protótipos. a)- Desenho tridimensional, desenvolvido no programa solidWorks 2010; b)- Parafuso obtido por torneamento de um tarugo do compósito G/PHB10% e c)- Parafuso de HAp/PHB.

5-Discussão

5.1-Caracterização das matérias primas

5.1.1-Caracterização do hemihidrato β (CaSO₄.0,5H₂O)

Nas análises de FTIR, todas as bandas de absorção foram atribuídas ao hemihidrato, Figura 4.1. O difratograma, Figura 4.2, apresentou picos referentes ao hemihidrato, além de alguns picos de mínima intensidade relativos à anidrita III (CaSO₄. ξ H₂O). A presença desta fase é atribuída a sua instabilidade, pois a anidrita III possui a característica de se transformar rapidamente em hemihidrato, devido a seu caráter hidrofílico (Kanno, 2009; Silva, 2010). A anidrita consiste em uma fase que normalmente é encontrada associada ao mineral precursor do gesso, a gipsita (Soares, 2005). Na morfologia do pó do hemihidrato, Figura 4.3, verificase cristais com formas lamelares, características do hemihidrato, como já descrito na literatura (Canut, 2006; Silva, 2010).

Analise de EDS, Figura 4.4, confirmam a elevada pureza do hemihidrato utilizado neste trabalho, pois apenas os elementos referentes à sua composição química, foram identificados, como também constados por Canut, 2006; Silva, 2010.

5.1.2-Caracterização do dihidrato (CaSO₄.2,0H₂O)

No espectro apresentado para o dihidrato, Figura 4.5, pôde-se verificar a semelhança das bandas de absorção em relação às obtidas para o hemihidrato, Figura 4.1. Esta ocorrência deve-se ao fato de que ambos os materiais apresentam basicamente a mesma composição química, sendo diferenciados apenas pela quantidade de água de hidratação, confirmada pela presença de uma banda em 1682 cm⁻¹ associada ao grupo (-OH), que ocorre apenas para o dihidrato (Soares, 2005).

O difratograma de raios-X da Figura 4.6, confirma que a amostra é composta essencialmente pelo dihidrato, entretanto picos de mínima intensidade referentes à anidrita e ao hemihidrato também foram detectados. Estas consistem de fases de transição, que podem estar presentes em pequenas quantidades no gesso (Canut, 2006).

A microestrutura do dihidrato, mostrada na Figura 4.7, apresenta-se predominantemente com formas de agulhas prismáticas estas consistem na morfologia padrão para o dihidrato

(Antunes, 1999; Silva, 2010). Além da forma dos cristais, também foi observada uma alta porosidade nas amostras. Esta é proporcionada devido à água restante do processo de hidratação do pó de gesso, esta ocorrência deve-se a utilização de uma quantidade de água superior ao valor estequiométrico para hidratação do hemihidrato, com isso a quantidade de água que não reage com o pó, ocupa volume entre os cristais, e após a cura do dihidrato, a água evapora deixando vazios no material, como igualmente descrito por Kanno, 2009.

Após o conhecimento da microestrutura característica do dihidrato, ensaios para verificação da trabalhabilidade da pasta foram realizados. Com isso, também foram observadas a porosidade e a resistência mecânica do dihidrato para diferentes razões a/g.

Comparando-se os dados apresentados na Figura 4.9 a-b, verificou-se um aumento do tempo de trabalhabilidade da pasta do dihidrato, de 8 ± 0.73 a 14 ± 1.26 minutos, em função da maior razão a/g de 0,5 a 0,7. O mesmo comportamento foi observado para a porosidade geométrica dos blocos após 14 dias de cura. Segundo Antunes, (1999) e Soares, (2005), a água consiste no fator de maior influência no processo de dissolução-cristalização do gesso (Antunes, 1999; Canut, 2006). O mecanismo de cristalização inicia-se pelo processo de nucleação. A porosidade do dihidrato está diretamente relacionada à velocidade de nucleação, pois a formação de grandes aglomerados com formas irregulares proporciona uma menor compactação dos cristais. Quanto maior a quantidade de água utilizada na hidratação do pó, maior é a quantidade de poros deixados após a cura do bloco (Antunes, 1999; Kanno, 2009).

A resistência mecânica ($\sigma_c \in \sigma_f$) do dihidrato apresenta uma relação com a porosidade dos corpos sólidos, Figura 4.10 a-b. Estes resultados corroboram com diversos trabalhos encontrados na literatura (Antunes, 1999; Kanno, 2009; Silva, 2010).

5.1.3-Caracterização dos polímeros (PHB e PVA)

A caracterização dos polímeros utilizados na produção dos compósitos iniciou-se pela observação das bandas de absorção do PHB, mostradas na Figura 4.11. A análise deste espectro pôde confirmar bandas características do PHB.

Devido ao caráter cristalino do PHB, foi possível detectar picos intensos referentes aos seus planos cristalinos em $2\theta = 13,66^{\circ}$ (020) e 17,04° (110), conforme relatado por Junior, (2008) e Pinto, (2007). A presença de uma fase amorfa do PHB também foi visualizada no difratograma do polímero, Figura 4.12.

A caracterização do PVA foi realizada por FTIR, Figura 4.14, onde se observou os grupos característicos do polímero. O alto grau de hidrólise foi confirmado pela ausência de uma banda na região de 1740 cm⁻¹ associada ao grupo carbonila (C=O), que se refere ao grupo acetil presente no polímero precursor do PVA, o PVAc (Fernandes, 2005).

5.2-Caracterização dos compósitos gesso/polímero

A utilização dos polímeros PHB e PVA na produção dos compósitos atribuiu-se primeiramente, a possibilidade destes incorporarem maior resistência ao gesso, além disso, as diferentes características oferecidas pelos mesmos foram fator importante. Para o PHB, consideraram-se suas propriedades de biodegradação, bioatividade e biorreabsorção. Para o PVA, verificou-se sua elevada solubilidade em água, proporcionando sua remoção com facilidade.

5.2.1-Caracterização do compósito G/PHB

Observando-se as bandas de absorção mostradas no espectro do compósito G/PHB, Figura 4.15, puderam ser constatados grupos característicos de ambos os materiais. Esta verificação confirma que os mesmos não sofreram reação química entre si.

O difratograma de raios-X do compósito G/PHB mostrado na Figura 4.16 apresentou os picos referentes ao dihidrato e também picos de mínima intensidade característicos do hemihidrato e da anidrita III, identificados para o dihidrato puro. Observando-se a morfologia apresentada pelo compósito G/PHB, Figura 4.17, pode-se verificar a presença das duas fases. Estas se apresentaram com elevada heterogeneidade que pode ser explicada pela grande diferença no tamanho dos grãos de ambos os materiais, além da pouca interação entre o hemihidrato e o PHB. A análise de EDS, Figura 4.18, mostrou a composição química dos principais componentes do compósito, ou seja, cálcio (Ca), enxofre (S) e oxigênio (O), característicos do dihidrato e carbono (C) e oxigênio, associados ao PHB.

O tempo de trabalhabilidade da pasta, utilizando razão a/g =0,7 mostrou-se decrescente em função do aumento da porcentagem em massa de PHB, Figura 4.19-a. A redução da trabalhabilidade da pasta pela adição do PHB pode ser atribuída à maior fração sólido/líquido destas amostras. O valor da porosidade do compósito G/PHB, Figura 4.19-b, mostrou-se crescente em função da adição do polímero. Este acréscimo ocorreu em função da redução da densidade do compósito em relação ao gesso puro. Em trabalho realizado por Avalos, *et al.* (2005), foi observada a redução da densidade de compósitos de gesso com o polímero Estireno-Butadieno, em função do acréscimo da proporção do mesmo.

A resistência mecânica ($\sigma_c e \sigma_f$) do compósito é menor que a do gesso puro, Figura 4.20 a-b. Isto pode ser atribuído a maior porosidade do compósito, uma vez que o aumento da massa do polímero provoca maior porosidade geométrica. Trabalhos da literatura (Arikan e Sobolev 2002; Çolak, 2006; Eires, *et al.* 2007), relatam a redução da resistência do gesso pela adição de determinados polímeros, enquanto outras propriedades são incorporadas no material, como por exemplo, menor densidade e maior trabalhabilidade. No caso do G/PHB, verifica-se que a presença de grandes aglomerados entre os cristais do dihidrato, Figura 4. 17. podem proporcionar o menor empacotamento das partículas e, portanto a formação de corpos sólidos menos compactos. As regiões do material onde os aglomerados de PHB estão presentes funcionam como defeitos espalhados pelo bloco do compósito, como também descrito por Kanno, (2009) em estudo realizado pela produção de compósitos de gesso com as fibras poliméricas de polipropileno e polivinil álcool.

5.2.1-Caracterização do compósito G/PVA

Observando-se o espectro de FTIR obtido para a combinação G/PVA, mostrado na Figura 4.21, foram verificadas bandas de absorção bastante intensas características do CaSO₄. 2H₂O e bandas de mínima intensidade associadas ao PVA. A adição do polímero ao gesso, não proporcionou nenhum tipo de alteração das bandas específicas do dihidrato. A análise referente ao difratograma de raios-X da amostra, observado na Figura 4.22, constatou que o polímero não proporcionou modificação nos picos característicos do dihidrato, pois estes podem ser vistos igualmente aos apresentados para o dihidrato puro. Com isso, verificou-se que o dihidrato mesmo em presença do polímero permanece sem sofrer modificação em sua estrutura, como era esperado.

A partir da análise estrutural do compósito, podemos ver que o dihidrato não reagiu com o PVA, sendo possível observar as duas fases. A fase PVA devido a sua solubilidade em água proporciona a formação de um material homogêneo, alterando a morfologia do dihidrato, Figura 4.23 c-d.

A modificação do tamanho e forma dos cristais pela adição do PVA pode ser relacionada à natureza hidrofílica do mesmo (Aranha, 2001). Esta característica proporciona uma maior interação do polímero com a água de hidratação, utilizada no preparo da pasta do compósito, com isso os cristais do dihidrato se aderem melhor aos grãos do PVA, ocasionando maior interação entre cristais e partículas do polímero.

O processo descrito também foi relatado em estudo realizado por Kanno (2009), onde foi constatada uma melhoria na coesão de partículas, pela adição do PVA ao gesso.

A trabalhabilidade do compósito G/PVA foi avaliada onde se constatou a redução da mesma em função do aumento da porcentagem do polímero, Figura 4.25-a. Os valores descritos foram obtidos para uma razão a/g =0,7. O decréscimo da trabalhabilidade da pasta pode ser atribuído a maior fração sólido/líquido da amostra, como também verificado para o compósito G/PHB.

A porosidade do compósito G/PVA contrariamente ao observado para o compósito G/PHB, mostrou-se decrescente em função do aumento da proporção do polímero, Figura 4.25-b. A diminuição da porosidade é explicada pelo preenchimento dos poros devido à solubilidade do PVA em água. Este resultado corrobora com a resistência mecânica ($\sigma_c \in \sigma_f$) apresentada para o compósito, observando-se que a tensão de ruptura é maior em função do aumento da proporção de PVA no compósito, Figura 4.26 a-b. A influência na resistência mecânica do gesso pela produção de compósitos com adição do PVA, foi também verificado por Maghraby et al. (2010), onde constatou-se o aumento da resistência do compósito com a adição do polímero em emulsão.

5.2.2-Remoção do PVA do compósito G/PVA

A remoção do PVA foi avaliada comparando-se as bandas de absorção características do polímero antes e após a adição em água a 90°C por 2 horas, Figura 4.21, onde se constatou a ausência das bandas referentes ao PVA. Após a retirada do PVA não foi observada nenhuma variação significativa na morfologia do material, no entanto, observa-se um aumento da porosidade geométrica do mesmo, Figura 4.23 (b e d).

A resistência mecânica ($\sigma_c \ e \ \sigma_f$), assim como para os corpos monolíticos de gesso, apresentou um comportamento inverso ao da porosidade.

5.3-Estudo da conversão química de blocos de gesso dihidratado em HAp

Os parâmetros reacionais escolhidos para conversão dos blocos de gesso em HAp, foram baseados em trabalho realizado por Furuta et al. (1998), neste estudo foram verificadas as condições reacionais necessárias a conversão química de um pequeno bloco de rejeito de gesso, com 5 mm de espessura. O objetivo foi atingido, utilizando-se método hidrotérmico, com solução (NH₄)₂HPO₄ 0,5 mol.L⁻¹, temperatura de 100°C e tempo de reação igual a 48 horas.

Os primeiros resultados obtidos neste trabalho foram referentes às condições HAp50/8, aplicados à corpos sólidos de gesso dihidratado com dimensões (h = $22mm \times \emptyset = 11mm$), a análise da fratura do bloco após reação, é mostrada nas Figuras 4.27. Pode-se observar uma região do material com a formação de uma fina camada sobre os cristais do dihidrato, esta teve sua composição analisada pelo EDS, Figura 4.28, sendo identificada a presença do fósforo (P), além do enxofre (S) e do cálcio (Ca). A partir dos dados da amostra HAp50/8, pôde-se constatar uma conversão incompleta do dihidrato em HAp.

A Figura 4.29 apresenta o espectro de FTIR da amostra referente à HAp75/8. Por meio desta análise foi observado que a fase predominante no bloco consistiu em dihidrato, pois as bandas características do mesmo foram detectadas com bastante intensidade. Além destas, pôde-se verificar uma absorção de mínima intensidade, referente ao grupo $CO_3^{2^2}$. Corroborando com esse resultado o DRX, Figura 4.30, apresentou picos do dihidrato com elevada intensidade.

A morfologia referente à HAp75/8 foi observada onde se pôde constatar a formação de partículas com formas totalmente distintas dos cristais pontiagudos, característicos do dihidrato, Figura 4.31 a-b. Contudo, a microestrutura predominante do material ainda foi atribuída ao dihidrato. Observando-se a Figura 4.31 c-d, é possível comprovar a permanência dos cristais do gesso na amostra.

A microanálise de EDS, Figura 4.32, obtida da região onde foram detectadas duas diferentes fases no material, identificou os elementos químicos: Ca, S, O e P, este último, apresentou maior intensidade em relação ao enxofre, mostrando uma gradativa substituição do dihidrato em detrimento a HAp.

Avaliando os resultados de FTIR obtidos para amostra HAp100/16, Figura 4.33, observou-se bandas de absorção associadas ao dihidrato, ainda com grande predominância.

Porém, pode-se observar que o grupo fosfato (PO_4^{3-}) associado à HAp, surge no espectro em duas bandas discretas, que se formam em detrimento ao grupo sulfato (SO_4^{2-}).

A microestrutura da amostra foi observada, Figura 4.35, onde por meio desta, verificouse que a HAp, apresenta-se em forma de partículas aproximadamente esféricas. Estas puderam ser visualizadas a partir da imagem obtida pela técnica de elétrons retroespalhados, Figura 4.35-a. Esta análise permitiu a detecção das duas diferentes fases existentes na mesma amostra, ou seja, gesso e HAp.

Na Figura 4.35-b, pode-se observar a presença de cristais que podem ser atribuídos ao gesso e também a morfologia de uma região que aparenta estar em estágio de transformação.

A avaliação de diferentes regiões da amostra foi realizada através do EDS da mesma, onde se constatou na primeira área, compreendida como possível concentração de gesso, a presença dos elementos: Ca, S e P, sendo o pico de enxofre mais intenso que o de fósforo, Figura 4.36.

Na análise de uma segunda região da mesma amostra, compreendida como sendo a fase HAp formada, foi verificado que o pico associado ao fósforo apresentou-se com elevada intensidade, enquanto que o pico de enxofre praticamente desapareceu, Figura 4.37. Esta observação confirma que os grãos presentes no material, podem ser atribuídos à HAp.

Diante dos resultados alcançados, pôde-se constatar que a fase HAp pode ser obtida a partir da transformação do bloco de gesso dihidratado, utilizando-se as condições reacionais empregadas, ou seja, concentração da solução (NH₄)₂HPO₄ 0,5 mol.L⁻¹, temperatura de 100°C e controle de pH pela adição da solução NH₄OH 6,0 mol.L.

O FTIR da amostra HAp100/24, Figura 4.38, apresenta modos vibracionais característicos do grupo (PO_4^{3-}), este foi identificado em duas bandas, as quais são relacionadas as fases fosfato octocálcio (OCP) e hidroxiapatita. Segundo descrito por Resende, (2007) e Ribeiro, (2003), o OCP possui arranjo atômico dos íons cálcio e fósforo, semelhante ao da HAp, consistindo em uma fase precursora da mesma. Esta afirmação pode ser explicada pelo diagrama de solubilidade dos fosfatos mostrado na Figura 5.1.


Figura 5. 1-Solubilidade de várias fases de fosfatos no sistema Ca(OH)₂-H₃PO₄-H₂O para concentração de cálcio em função do pH (Chow, 1991).

Verifica-se por meio da Figura 5.1, que a solubilidade dos fosfatos de cálcio relacionase com variações do pH do meio reacional, com isso, a presença do OCP no FTIR para a amostra HAp100/24, é explicada devido a larga faixa de pH mantida durante a reação, ou seja, de 6,0 a 9,0. Pode-se observar nesta figura, que a fase OCP consiste em uma fase mais solúvel que a HAp. Segundo a regra de estágios de Ostwald, (Gouveia, 2008), a primeira fase a se formar é aquela que apresenta maior produto de solubilidade, esta se transforma por dissolução e recristalização das fases menos solúveis, neste caso a HAp.

Em conjunto com o FTIR obtido de HAp100/24, o difratograma mostrado na Figura 4.39, comprovou que o material em estudo, consiste de uma mistura de diferentes fases, sendo estas: Gesso, HAp, OCP e DCPA.

A observação da microestrutura referente à HAp100/24, Figura 4.40, revelou que a morfologia da amostra apresenta-se completamente modificada quando comparada aos cristais característicos do dihidrato. As partículas identificadas no material apresentam-se com diferentes geometrias, onde são observadas, formas de placas, esferas e também pequenos cristais alongados.

A região de EDS que contém partículas em forma de placas, apresentou somente picos correspondentes a Ca e P, mostrando que elas constituem a fase HAp, Figura 4.42. A outra área da amostra analisada por EDS, Figura 4.41, apresentou além do P, pico referente ao S. Esta ocorrência caracteriza uma região onde a conversão não foi completa.

A partir dos dados obtidos, verifica-se que a transformação química de blocos de gesso dihidratado, aplicando-se as condições adotadas ainda não pôde ser completa, pois o sulfato de cálcio permaneceu nas amostras analisadas, coexistindo junto à HAp.

Durante a conversão dos corpos de dihidrato em HAp não foram observadas formação de trincas nas amostras, que apresentaram boa resistência as condições operacionais utilizadas. Em trabalho realizado por Lowmunkong *et al.* (2006), a conversão química de blocos de dihidrato, com apenas 4,0 mm de espessura, utilizando solução fosfato tri-amônio 1,0 mol.L⁻¹ e temperatura de 80°C, foi obtida após 24 horas de reação. No entanto, o material obtido, apresentou-se totalmente frágil e quebradiço. A ocorrência deste fato foi relacionado ao tratamento térmico inicial do bloco de gesso, a uma temperatura de 300°C, o que fez com que o mesmo se tornasse um hemihidrato, facilitando assim sua conversão em HAp.

Os dados obtidos para o ensaio HAp100/36, confirmaram a transformação total dos blocos de gesso em blocos de HAp pois as análises obtidas, Figuras 4.43 a 4.46, mostraram a eliminação completa do dihidrato.

Na Figura 4.43, foram apresentadas as bandas de FTIR relativas à amostra HAp100/36, estas foram associadas aos grupos característicos da HAp, onde pôde-se constatar que a HAp desenvolvida neste trabalho consistiu em uma HAp carbonatada, pois bandas de absorção associadas ao grupo $CO_3^{2^-}$ foram detectadas em todas as análises. De acordo com Filho, (2006); Resende, (2007) e Ribeiro, (2003), a incorporação do grupo carbonato a estrutura química da HAp sintética, faz com que o material formado seja uma biocerâmica com maior solubilidade e maior atividade química em meio biológico. Portanto, verifica-se que a biocerâmica desenvolvida neste trabalho consiste de um material que possui semelhança ao mineral ósseo.

Junto à análise de FTIR, pôde-se observar que todos os picos no difratograma, Figura 4.44, foram atribuídos a HAp, entretanto, verificou-se a presença de picos associados ao DCPA, este é explicado pela sua maior solubilidade em relação a HAp, esta solubilidade é favorecida em função da redução do pH do meio reacional, como constatado no diagrama da Figura 5.1. A morfologia do material apresentou uma microestrutura em forma de pequenas placas circulares, além de estruturas com forma alongadas, Figura 4.45. Esta morfologia pode ser relacionada às fases HAp, atribuída as formas circulares, e DCPA conferida as estruturas alongadas. Esta afirmação baseia-se na afirmação de Paula, (2006), onde é relatado que cristais esferoidais de HAp, de baixa temperatura, produzem cristais de DCPA em forma de bastonetes.

A Tabela 4.9 apresenta o valor da porosidade geométrica, $76 \pm 1,53\%$, obtida para os blocos de HAp100/36, esta é adquirida após conversão, o que pode ser atribuído ao processo de troca iônica durante a reação, pois os íons fosfatos são inseridos na rede cristalina do material, ocupando vacâncias geradas pela retirada dos íons sulfato. Estes possuem menor geometria, proporcionando um rearranjo cristalino com maior volume em relação a estrutura do dihidrato, pela inserção dos grupos fosfatos. Além disso, a eliminação de moléculas de água presentes na estrutura do dihidrato provoca a formação de vacâncias na rede cristalina, facilitando a incorporação dos íons fosfatos.

O comportamento mecânico da HAp porosa desenvolvida neste trabalho, mostrou valores de 4,0 \pm 0,26 MPa para σ_c e 0,16 \pm 0,009 MPa para σ_f , Tabela 4.9. Esta resistência é conferida a corpos extremamente porosos, pois a densidade geométrica calculada para estes, foi de 0, 75 g/cm³, este valor quando comparado a densidade teórica da HAp de 3,15g/cm³ (Sepúlveda et al. 1999; Ribeiro, 2003), proporciona uma porosidade geométrica bastante elevada.

A resistência mecânica da HAp porosa deste trabalho, apresentou valor superior aos obtidos por Ikegami, (2007), o qual obteve corpos porosos de HAp sinterizada, com porosidade de 58, 95% alcançando valores de σ_c = 0,28 MPa e σ_f =0,028 MPa.

No entanto, em estudo realizado por Sepúlvida et al. (1999), a HAp porosa obtida pelo método gelcasting de espumas, apresentou após processo de sinterização dos corpos, σ_c = 4,4 a 7,4 MPa para uma porosidade de 76 a 80%. Estes valores são maiores quando comparados aos corpos HAp100/36, porém os blocos são obtidos por um diferente processo.

Observa-se na literatura, Fonseca, 2007; Fook, 2010; Sepúlvida et al. 1999, que as cerâmicas porosas de HAp, possuem elevada importância para sua aplicação como material de implante, pois a presença dos poros permite com que o corpo sólido funcione como um suporte para o crescimento ósseo, fazendo com que este seja fixado biologicamente ao organismo.

Diante disso, verifica-se que os blocos de HAp porosa obtidos neste trabalho consistem de um material que apresenta uma elevada porosidade vinculada a uma boa resistência mecânica. Podendo desta forma, ser designado como um bloco para suporte de crescimento ósseo.

5.3.1-Compreensão do processo de conversão química do gesso em HAp

A reação de transformação do gesso em HAp se baseia em um processo de difusão dos íons presentes no meio reacional. O desenvolvimento desta reação é resumido de acordo com a Equação (2).

$$10 \underbrace{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}_{\text{Gesso}} + 6 (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + 8 \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \underbrace{\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_x(\text{CO}_3)_y(\text{OH})_z}_{\text{Hidroxiapatita Carbonatada}} + 10 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 26 \text{H}_2\text{O} (2)$$

A presença dos íons de interesse no meio reacional deve ser primeiramente atribuída à adição de reagentes que os possuam, como por exemplo, verifica-se a utilização da solução $(NH_4)_2HPO_4$ que durante a reação irá liberar os íons (PO_4^{3-}) . O outro íon com importância para a síntese da HAp consiste do Ca²⁺, este pôde ser obtido pelo emprego do sulfato de cálcio dihidratado.

A produção da HAp utilizando como precursor do íon Ca²⁺ um corpo sólido de gesso, faz com que a reação seja dificultada quando comparada aos métodos que empregam o material precursor do cálcio em forma de pó, visto que este pode ser facilmente dissociado no meio reacional.

Para o caso específico deste trabalho, foi verificado que os dados referentes ao produto de solubilidade do gesso, quando comparado ao mesmo parâmetro relativo à hidroxiapatita, mostraram-se completamente favoráveis a ocorrência desta reação de conversão. Segundo Santos, (2002), a solubilidade consiste em um dos fatores de maior influência quando se trata de compostos de fosfatos de cálcio. Com isso, a direção da reação à temperatura ambiente é determinada por este parâmetro.

O parâmetro que descreve as propriedades de solubilidade de uma substância é atribuído ao Kps, este corresponde à constante do produto de solubilidade termodinâmico e relaciona-se com a energia livre de Gibbs de um sólido.

Observando-se os valores de Kps conferidos ao dihidrato e a HAp, ou seja, $1,35.10^{-4}$ (Fernandes et al. 2010), e $3,37.10^{-58}$ (Resende, 2007), ambos à 25°C respectivamente. Verifica-se que a solubilidade do dihidrato é extremamente maior que a solubilidade atribuída à HAp. Portanto, a fase HAp possui maior tendência a se formar na reação, em detrimento ao dihidrato que se apresenta com maior facilidade de se dissociar, gerando os íons Ca²⁺ na reação.

Outro parâmetro de elevada importância nesta transformação consiste dos dados referentes à energia livre de Gibbs apresentados para o dihidrato e HAp. Pois se sabe que a direção da mudança espontânea em uma reação é a direção da diminuição da energia livre (Atkins e Jones, 2006). Diante disso, verifica-se que os dados referentes à energia livre de Gibbs para a formação da HAp, ou seja, ΔG°_{f} =-12.590,50 KJ.mol⁻¹ (Iglesia, 2009) e para o dihidrato, ΔG°_{f} =-429,63 KJ.mol⁻¹ (Fernandes et al., 2010), quando associados a Equação 2, confirmam uma tendência a formação do produto, pois a formação da HAp libera mais energia, formando um produto estável.

Além destes fatores altamente favoráveis a formação da HAp, um outro parâmetro de extrema importância afeta o equilíbrio químico do sistema, neste caso o pH do meio reacional.

Segundo Gouveia, (2008), a estabilidade dos fosfatos de cálcio à temperatura ambiente e em soluções aquosas é determinado pelo pH. Além disso, verifica-se que a formação da HAp só é favorecida para valores de pH acima de 4,2 (Gouveia, 2008; Resende, 2007; Ribeiro, 2003). Para pH inferior a este, a tendência é que outros sais de fosfato sejam produzidos, como pode ser observado no diagrama de solubilidade dos fosfatos, mostrado na Figura 5.2.



Figura 5. 2- Solubilidade de várias fases de fosfatos no sistema Ca(OH)₂-H₃PO₄-H₂O para concentração do fósforo em função do pH (Chow, 1991).

Neste trabalho, verificou-se a necessidade de controle do pH, pois devido a reação ocorrer pelo um processo de difusão de íons, verifica-se a liberação dos íons SO_4^{2-}

provenientes do sulfato de cálcio presente na reação. Estes íons quando em meio reacional provocam a formação do ácido sulfúrico, este caracterizado como um ácido forte, reduz o pH do meio.

Estas afirmações puderam ser constatadas por meio do acompanhamento do pH da reação, durante algumas horas de experimento, Figura 5.3. Neste caso utilizaram-se as condições definidas como ideais a conversão total, ou seja, $(NH_4)_2HPO_4$ 0,5 mol.L⁻¹ e Temperatura de 100°C.



Figura 5. 3- Controle do pH do meio reacional em função, a)- do tempo e b)- da temperatura.

Por meio da análise do gráfico, Figura 5.3-a, pode-se observar que após adição inicial de solução básica de NH₄OH 6,0 mol.L⁻¹, o pH apresenta-se com valor 10. Entretanto, o acompanhamento da reação, sem a realização de novas adições da solução básica, confirma o decréscimo do pH do meio, que atingiu valores na faixa de 3,5. Esta redução justifica-se pela formação de ácido sulfúrico e pela volatilização da solução de NH₄OH 6,0 mol.L⁻¹. O aumento da temperatura do meio reacional também apresentou influência no valor do pH, onde foi constatado pela Figura 5.3-b a redução do pH em função do aumento da temperatura.

Verifica-se que a formação de fases secundárias identificadas nas análises de DRX das amostras, Figura 4.39; 4.44, 4.50 e 4.54, são atribuídas a larga faixa de pH durante a reação, controlada entre 6,0-9,0; pois segundo Gouveia, (2008), para valores de pH entre 5,0-7,0 pode ocorrer a formação da fase precursora da HAp, o OCP. Além disso, em estudo realizado por Resende, (2007), foi constatado que a fase OCP predominou para pH inferior a 8,0.

A presença do DCPA assim como do OCP, pode está relacionado aos seus respectivos produtos de solubilidade, pois segundo descrito por Gouveia, (2008), a primeira fase dos fosfatos a se formar na reação será aquela que apresente o maior valor do seu Kps. Comparando-se estes valores, ou seja, DCPA (Kps=1,26 x 10^{-7}), OCP (Kps=5,01 x 10^{-15}), (Gouveia, 2008) e HAp (Kps=3,37. 10^{-58}), (Resende, 2007), observa-se que existe uma tendência de se formar primeiramente as fases DCPA e OCP, quando comparados aos valores da HAp.

O processo de difusão dos íons para conversão do dihidrato em HAp é proposto através do esquema mostrado na Figura 5.4. Por meio deste, verifica-se a alteração dos blocos ocorrendo inicialmente a partir da formação de camadas superficiais, estas são transformadas em direção ao interior do bloco. O processo verificado no esquema, Figura 5.4, mostra em A, a presença dos íons fosfato em solução pela dissociação do hidrogenofosfato de amônio, estes em meio reacional seguem em direção as vacâncias geradas pela remoção dos íons sulfato provenientes do corpo de sulfato de cálcio dihidratado, visto na Figura 5.4-B. Na Figura 5.4-C, observa-se a formação de uma camada superficial de HAp e a conversão do corpo de gesso ocorrendo em direção ao interior do mesmo, além disso, verifica-se a presença dos íons sulfato no meio reacional, estes em solução reagem formando o ácido sulfúrico, responsável pelo decréscimo do pH do meio.



Figura 5. 4-Esquema referente aos estágios de conversão do bloco de gesso dihidratado para blocos de HAp.Em a)- Bloco do dihidrato em meio reacional; b)- Primeira etapa para conversão e c)- Segunda etapa, apresentando primeira camada de HAp formada e processo de transformação seguindo em direção ao interior do bloco.

O esquema mostrado na Figura 5.4 foi também visualizado na Figura 3.8. Esta mostra a fratura de corpos de prova obtidos de diferentes tempos reacionais, onde se constata a formação de camadas de HAp e o núcleo do bloco formado por dihidrato. A análise referente

à concentração de fósforo das amostras comprova esta transformação em grau de conversão do dihidrato em HAp.

Outra verificação da ocorrência da conversão a partir de camadas foi constatada pelo gráfico da Figura 4.48, onde se observou que a duplicação da concentração do dihidrato na reação proporciona a redução da concentração de fósforo nas amostras (Reação 2), identificada na Tabela 4.10. Esta ocorrência é atribuída a maior quantidade de material a ser convertido, resultando após a reação em uma menor quantidade de HAp e portanto de fósforo na amostra, com isso um maior tempo total de reação seria necessário a conversão total.

Em uma segunda avaliação, foi observado que quando se dobrou a concentração da solução $(NH_4)_2HPO_4$ 0,5 para 1,0 mol.L⁻¹, Reação 3, pôde-se constatar que este aumento não propiciou nenhum tipo de alteração considerável na concentração de fósforo nos blocos, quando comparado a Reação 1.

Portanto, a partir destes dados, confirmou-se que as condições ideais a conversão permaneceram como sendo as já definidas, ou seja, concentração da solução $(NH_4)_2HPO_4$ foi igual a 0,5 mol.L⁻¹, temperatura de 100°C, tempo de reação de 36 horas e controle de pH por meio de adições da solução NH₄OH 6,0 mol.L⁻¹. Além disso, pôde-se confirmar a ocorrência da conversão pela formação de camadas superficiais de HAp, que se desenvolvem em direção ao interior do bloco.

5.3.2- Conversão de corpos sólidos do compósito G/PHB em HAp/PHB.

A conversão dos compósitos G/PHB e Gesso poroso, aplicando-se as condições reacionais empregadas na transformação do dihidrato, apresentaram-se com resultados reprodutíveis, assim como para a conversão do gesso puro.

Na Figura 4.49 pôde-se observar o espectro de FTIR referente ao compósito HAp/PHB obtido após 36 horas de reação. Por meio deste, foi verificada a completa transformação do dihidrato, pois as bandas de absorção presentes no espectro, foram todas atribuídas aos grupos característicos da HAp e do PHB.

A presença dos grupos associados ao polímero confirmam que o processo reacional não afetou a estrutura química do PHB, comprovando desta forma, a obtenção do compósito HAp/PHB.

Observando-se o difratograma obtido para este compósito, Figura 4.50, verifica-se que os picos mais intensos são conferidos a fase HAp, porém picos associado ao DCPA e OCP

também foram detectados. A presença destes, é explicada pelas variações de pH e também devido aos seus Kps, como já explicado no item 5.3.1.

Observando-se a microestrutura apresentada para este compósito, Figura 4.51 c-d, foi possível constatar que a morfologia apresentou-se com o mesmo padrão de geometria das partículas apresentadas por HAp100/36, ou seja, partículas com forma de pequenas placas circulares e também geometrias alongadas. Na Figura 4.51 a-b, pode-se observa a presença de aglomerados de PHB, este pode ser identificado nas regiões mais escuras das micrografias.

A microanálise de EDS de uma região da amostra, Figura 4.52, confirmou a composição química de ambos os materiais, HAp e PHB. Os elementos identificados consistiram em Ca, P, O e C. Diante destas análises, pode-se afirmar que é possível obter um corpo sólido formado por um compósito de HAp/PHB.

Segundo Carlo (2007), a obtenção de um compósito de HAp e PHB consiste na união de características como, por exemplo, a bioatividade da cerâmica, que apresenta-se como um material frágil, as propriedades mecânicas do polímero, que além de biodegradável consiste de um material resistente que se degrada lentamente em meio biológico, mantendo suas propriedades mecânicas por um longo período de tempo.

A porosidade geométrica do compósito HAp/PHB apresentou valor de 78 ± 1,33%, Tabela 4.11, esta porosidade explica-se pelas trocas iônicas ocorridas durante a conversão, como já verificado para a transformação do dihidrato puro. Relacionado a esta porosidade, verificou-se a resistência mecânica ($\sigma_c e \sigma_f$) destes corpos, onde foram observados os valores de 3,2 ± 0,26 MPa para $\sigma_c e 0,075 \pm 0,005$ MPa para σ_f .

Em trabalhos encontrados na literatura (Alves et al. 2010; Correlo et al. 2005; Marra et al. 1999), verifica-se que normalmente a formação de compósitos utilizando-se HAp e polímeros consistem de composições onde o polímero é utilizado como matriz.

5.3.3- Conversão de corpos sólidos do dihidrato poroso em HAp porosa.

Ao se observar as análises de amostras referentes aos corpos porosos de HAp, obtidos de blocos G/PVA após remoção do polímero, pode-se verificar que os mesmos apresenta total conversão após 36 horas a 100°C.

O espectro de FTIR, Figura 4.53, mostra que as principais bandas de absorção identificadas, são correspondentes aos grupos fosfato e carbonato associados à HAp. A microestrutura observada para esta amostra, Figura 4.55, apresenta partículas com formas que

se dividem entre pequenas placas circulares e estruturas de geometria alongada estas se encontram distribuídas por toda a amostra.

O EDS da amostra, Figura 4.56, apresentou os elementos químicos detectados em uma pequena região do material, os picos de alta intensidade foram relativos ao (Ca) e ao (P).

Verifica-se que a porosidade total calculada para a HAp porosa, em relação a densidade teórica da HAp, foi em média igual a 80%, este valor é atribuído aos grandes poros proporcionados pela eliminação do PVA do compósito precursor.

O comportamento mecânico dos blocos de HAp porosa, Tabela 4.12, apresentaram-se com valores, $\sigma_c 3,5 \pm 0,07$ MPa e $\sigma_f 0,11 \pm 0,006$ MPa. Resultados estes semelhantes ao constatado na literatura (Chang et al. 2000; Costa, 2006; Le Huec et al. 1995), onde verificam-se que corpos porosos de HAp obtidos por diversos métodos, apresentam resistência mecânica entre 1,0-2,0 MPa, estes para uma porosidade média igual a 80%.

5.4- Usinagem de protótipos e conversão destes em HAp.

A Figura 4.57 apresenta a seqüência de obtenção de um protótipo de HAp, onde observa-se na Figura 4.57 (a, b, c), o desenho tridimensional do parafuso, este usinado a partir de um corpo cilíndrico do compósito G/PHB e por último o parafuso após processo reacional de conversão em HAp/PHB. A usinagem dos compósitos foi realizada devido a corpos sólidos de HAp sinterizada não possuírem resistência para tal finalidade.

A forma escolhida para o teste de usinabilidade dos compósitos foi a de parafusos, estes foram desenhados em variadas formas e dimensões, utilizando-se o programa computacional SolidWorks 2010.

A aplicação da técnica de usinagem de tarugos, formados por compósitos, mostrou-se como uma ferramenta totalmente viável na obtenção dos parafusos, pois todas as diferentes dimensões e formas propostas foram atingidas na prática.

Estes resultados são atribuídos a presença dos polímeros, que ao serem adicionados ao gesso, proporcionaram o preenchimento dos poros dos blocos, permitindo com que o material resistisse ao processo de usinagem.

Na Figura 4.57-c, é mostrado um parafuso após reação química de conversão, este se manteve com sua geometria inicial, além disso, nenhum dos parafusos usinados e convertidos apresentou fratura. Diante dos resultados obtidos, pode-se afirmar que parafusos de HAp/PHB e HAp porosa foram desenvolvidos com êxito neste trabalho.

6- Conclusão

De acordo com os resultados obtidos pode-se concluir que:

A adição dos polímeros PHB e PVA ao gesso ocasionou a redução da trabalhabilidade da pasta dos compósitos, devido à maior fração sólido/líquido proporcionada pela mistura dos pós.

Os grãos do polímero PHB atuaram como defeitos distribuídos pelo corpo sólido do compósito G/PHB, isto proporcionou o aumento da porosidade dos blocos e conseqüentemente a diminuição da resistência mecânica à $\sigma_c e \sigma_f$.

O polímero PVA apresentou boa interação com o gesso, proporcionando o preenchimento dos poros presentes no corpo sólido do compósito G/PVA, isto resultou em uma menor porosidade total do bloco e uma maior resistência mecânica à $\sigma_c e \sigma_f$.

O processo de retirada do PVA do corpo sólido do compósito, pela solubilização do polímero em água na temperatura de 90°C, mostrou-se viável devido à formação dos poros no bloco, ocasionado pela remoção do PVA.

O emprego dos polímeros PHB e PVA, na produção de compósitos, proporcionou a usinagem de tarugos dos mesmos, para obtenção de protótipos com forma de parafusos.

O estudo de cada etapa da conversão química de corpos sólidos de gesso em HAp, pela variação dos parâmetros de tempo, temperatura e concentração, permitiu o acompanhamento do processo de transformação, podendo-se chegar aos parâmetros ideais a conversão, sendo estes: Concentração da solução $(NH_4)_2$ HPO₄ 0,5 mol.L⁻¹, Tempo reacional igual a 36 horas, Temperatura em 100°C e Controle de pH por adições da solução NH₄OH.

A microestrutura dos materiais confirmou a alteração da morfologia após conversão, onde foi observada a transformação dos cristais em forma de agulhas referentes ao dihidrato para partículas com geometria circular.

A metodologia definida para a conversão do gesso em HAp, foi empregada com êxito na transformação dos compósitos G/PHB e Gesso poroso em HAp/PHB e HAp porosa respectivamente. Foi observado que a presença do PHB no compósito G/PHB não proporcionou nenhuma interferência aparente na transformação, pois o mesmo manteve-se inalterado após conversão do dihidrato.

Os parafusos obtidos dos compósitos G/PHB e G/PVA pelo processo de usinagem, foram convertidos em HAp mantendo boa resistência ao manuseio.

7.Perspectivas

» Realizar estudos com novos polímeros, por exemplo, o poliestireno e o polivinil acetato, com o objetivo de verificar ao comportamento dos mesmos na formação de compósitos com gesso;

» Desenvolver novas rotas de síntese da HAp, testando-se novos parâmetros de conversão;

»Verificar a viabilidade econômica do processo de conversão do gesso em HAp;

»Estudar sistematicamente as interações da HAp em solução de SBF;

»Realizar ensaios in-vivo utilizando-se corpos sólidos de HAp, HAp/PHB e HAp porosa.

7-Referências Bibliográficas

»Akiyoshi, M. M.; Silva da, A. P.; Silva da, M. G.; Pandolfelli, V. C.; Condutividade térmica e sua correlação com a temperatura e a massa específica volumétrica de materiais refratários sílico-aluminosos e aluminosos. Cerâmica, vol.47, n.301, 2001.

»Almeida, C. M. S.; **Análise por XPS e AFM da Superfície de Blendas de PVC/PHB.** Rio de Janeiro, 2005. Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2005.

»Alves, E.G.L.; Resende, C.M.F.; Oliveira, H.P.; Borges, N.F.; Mantovani, P.F.; Lara, J.S.; Avaliação Mecânica da Placa de Compósito de Poli-hidroxibutirato e Hidroxiapatita em Modelos Ósseos de Gato. Arq. Bras. Med. Vet. Zootec., v.62, n.6, p.1367-1374, 2010.

»Anderson, A. J.; Dawes, E. A.; Occurrence, Metabolism, Metabolic role, and Industrial Uses of Bacterial Polyhydroxyalkanoates. Microbiological Reviews, vol.54, n.4, p. 450-472, 1990.

»Antunes, R. P. N.; Estudo da Influência da Cal Hidratada nas Pastas de Gesso. São Paulo, 1999. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Universidade de São Paulo, 1999.

»Antunes, R. P. N.; Jonh, V. M.; **O Conceito de Tempo Útil das Pastas de Gesso.** Boletim Técnico, Escola Politécnica da USP, São Paulo, 2000.

» Aranha, I. B.; Oliveira, C. H.; **Caracterização Mineralógica de Minérios Brasileiros de Gipsita.** XIX ENTMME – Recife, PE, Brasil, Novembro de 2002.

»Aranha, I. B.; Lucas, E. F.; **Poli(Álcool Vinílico) Modificado com Cadeias Hidrocarbônicas: Avaliação do Balanço Hidrófilo/Lipófilo.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol.11, n°4, p. 174-181, 2001.

»Araujo, T. S.; Lima, A. R. M.; Valerio, M. E. G.; Estudo Espectroscópico de Fe3+ em Hidroxiapatita para Aplicações como Filtros Solares. Scientia Plena, vol.3, n°7, p.285-291, 2007.

»Araujo, J. C.; Sena, L.; Bastos, I. N.; Soares, G. D. de A.; Síntese da Hidroxiapatita e Refinamento Estrutural por Difração de Raios-X. Química Nova, vol.30, n°8, p.1853-1859, 2007.

»Arikana, M.; Sobolev, K.; **The optimization of a Gypsum-based Composite Material**. Cement and Concrete Research, vol.32, p. 1725-1728, 2002.

»Atkins, P.; Jones, L.; **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. Porto Alegre: Bookman, 3° ed., 2006.

»Avalos, J. C. R.; Ramirez, A. M.; M.; Barcenas, J. G. L.; Robles, J. F.; Guzman, E. M. A.; Garcia, M. E. C.; Hernandez, J. G.; Flexural Behavior and Microstructure Analysis of a Gypsum-SBR Composite Material. Materials Letters, vol.59, p. 230-233, 2005.

»Avella, M.; Martuscelli, E.; Raimo, M. J; Review Properties of Blends and Composites Based on Poly(3-hydroxy)butyrate (PHB) and Poly(3-hydroxybutyrate-hydroxyvalerate) (PHBV) Copolymers. Materials Scice, vol.35, n.3, p.523-545, 2000.

»Baltar, C. A. M.; Bastos, F. F.; Luz, A. B.; **Gipsita.** Comunicação Técnica elaborada para Edição do Livro Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações Pág. 449 a 470, Rio de Janeiro, 2005.

»Bastos, F. F.; Baltar, C. A.; Luz, A. B.; **Diagnóstico do Pólo Gesseiro de Pernambuco** (**Brasil**) **com Ênfase na Produção de Gipsita para Fabricação de Cimento.** Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE, Brasil, 2005.

»Barbanti, S. H.; Zavaglia, C. A. C.; Duek, E. A. R.; **Polímeros Bioreabsorvíveis na Engenharia de Tecidos.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol.15, n°1, p. 13-21, 2005.

»Barbanti, S. H.; Zavaglia, C. A. C.; Duek, E. A. R.; **Degradação Acelerada de Suportes de Poli(ε-Caprolactona) e Poli(D,L-Ácido-co-Ácido Glicólico) em Meio Alcalino.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol.16, n°2, p. 141-148, 2006.

»Barros, M. A. B.; Neto, A. P. N.; Vergolino, J. R.; **Fatores competitivos da cadeia produtiva do gesso: o caso do pólo do Araripe em Pernambuco.** XXVI ENEGEP -Fortaleza, CE, Brasil, Outubro de 2006.

»Callister, Jr.; William D.; Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. Rio de Janeiro: LTC, 7º ed., 2008.

»Canut, M. M. C.; **Estudo da Viabilidade do Uso do Resíduo Fosfogesso como Material de Construção.** Belo Horizonte, 2006. Dissertação (Mestrado em Construção Civil), Universidade Federal de Minas Gerais, 2006.

»Carlo, E.; C.; **Compósitos de Hidroxiapatita e Polixidroxibutirato em Defeitos Ósseos Experimentais na Ulna de Coelhos.** Viçosa, 2007. Dissertação (Mestrado em Medicina Veterinária), Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2007.

»Carvalho, M. A.; Júnior, C. C.; Júnior, H. S.; Tubino, R.; Carvalho, M. T.; Microstructure and Mechanical Properties of Gypsum Composites Reinforced with Recycled Cellulose **Pulp.** Materials Research, vol.11, n°4, p. 391-397, 2008.

»Chang, B. S.; Lee, C. K.; Hong, K. S.; Youn, H. J.; Ryu, H. S.; Chung, S. S.;Park, K. W. **Osteoconduction at Porous Hydroxyapatite With Various Pore Configurations**. Biomaterials. v.21, p.1291-98, 2000.

»Chemistry Aldrich-Manual de Produtos Químicos. São Paulo, 2009-2010.

»Chow, L. C.; **Development of Self-Setting Calcium Phosphate Cements**. J. Ceram. Soc. Jap. (The Centennial Memorial Issue), v. 99, n.10, p. 954-964, 1991.

Ȃolak, A.; **Physical and Mechanical Properties of Polymer-plaster Composites.** Materials Letters, vol. 60, p. 1977-1982, 2006.

»Cooper, G.K., **Rapid Prototyping Technology – Selection and Application**, 1 ed., New York, Marcel Dekker Inc, 2001.

»Costa, P. R. Y.; Machado, M. L. C.; Pereira, N. C.; Miranda, L. F.; Pradella, J. G. C.; **Estudo das Propriedades Mecânicas e Térmicas de Compósitos PHB(polihidroxibutirato)/Pó de Madeira.** 17° CBECIMat, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 15 a 19 de Novembro de 2006.

»Costa, H.; S.; Fabricação de Biocerâmicas de Matriz Porosa com Estrutura em Alumina, Recobrimento Superficial de Fosfato de Cálcio e Zinco Incorporado à Superfície. Belo Horizonte, 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica), Universidade Federal de Minas Gerais, 2006.

»Costa, A. C. F. M; Lima, M. G.; Lima, L. H. L. A.; Cordeiro, V. V; Viana, K. M. S.; Souza, C. V.; Lira, H. L.; Hidroxiapatita: Obtenção, Caracterização e Aplicações. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.4, n.03, p.29-38, 2009.

»Coutinho, B. C.; Miranda, G. B.; Sampaio, G. R.; De Souza, L. B. S.; Santana, W. J.; Coutinho, H. D. M.; A Importância e as Vantagens do Polihidroxibutirato (Plástico Biodegradável). Rev. Holos, Ano 20, Dez. de 2004.

»Cunha, S. M.; Lazar, D. R. R.; Ussui, V.; Fancio, E.; de Lima, N. B.; Bressiani, A. H. A.; Influência da Relação Ca/P na Formação de Fosfatos de Cálcio Sintetizados por Precipitação Homogênea. 17° CBECIMat- Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 15 a 19 de Novenbro de 2006.

»Dedavid, B. A.; Gomes, C. I.; Machado, G.; **Apostila- Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e Preparação de Amostras.** Edição do CEMM - Centro de Microscopia e Microanálises do IDÉIAPUCRS - Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC.

De Groot, K.; **Bioceramics consisting of calcium phosphate salts**. Biomaterials, vol.1, p.47-50, 1980.

»Eires, R.; Jalali, S.; Camões, A.; **Novos Materiais de Construção à base de Gesso e Desperdícios Industriais.** Congresso Construção- 3° Congresso Nacional, Universidade de Coimbra, Portugal, 2007.

»Elliott, J. C.; Wilson, R. M.; Dowker, S. E. P; Apatite Structures. Journal of Dental Research, vol.45, p.172-181, 2002.

»El-Maghraby, H. F.; Gedeon, O.; Rohanova, D.; Greish, Y. E.; Compressive Strength and Preliminary In vitro Evaluation of Gypsum and Gypsum-Polymer Composites in Protein-free SBF at 37°C. Ceramics Internacional, vol.36, p.1561-1569, 2010.

»EMBRAPA; Análises Químicas para Avaliação da Fertilidade do Solo. Outubro, 1998.

»Espectrofotômetro. Fonte: www.infoescola.com/materiais-de-laboratorio, Acesso em Dezembro de 2011.

»Falcone, D. M. B.; Agnelli, J. A. M.; de Faria, L. I. L.; **Panorama Setorial e Perspectivas** na Área de Polímeros Biodegradáveis. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol.17, n°1, p.5-9, 2007.

»Fernandes, F. R. F.; da Luz, A. B.; Castilhos, Z. C.; **Agrominerais para o Brasil.** Centro de Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro, 2010.

»Fernandes, D. M.; **Estudo da Estabilidade Térmica de Blendas de Poli(álcool vinílico)/lignina Modificada.** Maringá, 2005. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Estadual de Maringá, Paraná, 2005.

»Fernandes, A. J. D.; Fosfatos de Cálcio Modificados Organicamente com Mercaptopropil- Síntese Caracterização e Aplicação. João Pessoa, 2007. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal da Paraíba, 2007.

»Filho, A. A. M.; **Síntese e Caracterização de Hidroxiapatita e Compósitos a partir de Matéria Prima-Reciclada.** Ouro Preto, 2006. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Ouro Preto, 2006.

»Fonseca, F. M.; **Bioceramicas Porosas Bifásicas e Trifásicas à Base de Hidroxiapatita Produzidas por Gelcasting.** Rio de Janeiro, 2007. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais), Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2007.

»Fook, A. C. B. M.; Aparecida, A. H.; Fook, M. V. L.; **Desenvolvimento de Biocerâmicas Porosas de Hidroxiapatita para Utilização como Scaffolds para Regeneração Óssea.** Revista Matéria, vol.15, n°3, p.392-399, 2010.

»Gesso de Alta Resistência. Matéria Jornal do Comércio On-line, Fonte: <u>www.redetec.org.br/inventabrasil/gessoalr.htm</u>, Acesso em Abril de 2011.

»Gouveia, D. S.; Bressiani, H. A.; Bressiani, J. C.; Efeito do Carbonato Durante a Síntese da Hidroxiapatita. 17° CBECIMat, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 15 a 19 de Novembro de 2006.

»Gouveia, D. S.; **Obtenção de Pós Nanométricos de Hidroxiapatita Sintetizados com Magnésio Utilizando Ultra-Som.** São Paulo, 2008. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear), Universidade de São Paulo, 2008.

»Grolli, F.; Tessaro, F. H. G.; Fovis, F. A.; Osaku, C.; A.; Comparação da Produção de Polihidroxibutirato a partir de Resíduo Agroindustriais e Glicose pela Bactéria *Herbaspirillum seropedicae* ESTIRPE SmR1. 2° SITEC- Simpósio de Inovação Tecnológica, 2010.

»Hahn, S.K.; Chang, Y. K.; Kim, B. S.; Chang, H. N.; **Optimization of Microbial Poli(3-hydroxybutirate) Recovery Using Dispersions of Sodium Hypochlorite Solution and Chloform.** Biotechnology Bioengineering, vol.44, n.2, p.256-261, 1994.

"Whench, L. L.; **Bioceramics: from concept to clinic.** Journal of the American Ceramic Society, vol. 74, n. 7, p. 1487-1510, 1991.

»Hench, L. L.; Wilson, J. An Introduction to Bioceramics. Florida, vol. 1, p. 370, 1993.

»Hench, L. L.; Bioceramics. Journal of Americam Ceramic Society, vol. 81, n.7, p. 1705-1728, 1998.

»Harada, E.; Pitmentel, L. L.; **Estudo da Viabilidade do Reaproveitamento de Gesso-Queima Lenta.** Anais do XIV Encontro de Iniciação Científica da PUC - 29 e 30 de Setembro de 2009.

»Iglesia, A. La.; Estimating the thermodynamic properties of phosphate minerals at high and low temperature from the sumo f constituent units. Estudos Geológicos, vol.65(2), p.109-119,2009.

»Ikegami, R. A.; **Desenvolvimento de Corpos Cerâmicos Compostos Bioativos com Estrutura de Gradiente Funcional.** São Carlos, 2007. Tese (Doutorado em Engenharia de Mecânica), Universidade de São Paulo, 2007.

»James, W. J. et al., **Correction of Congenital Malar Hypoplasia Using Stereolithography for Presurgical Planning**. J. oral & Maxillof. Surg., Philadelphia, PA., vol. 56, n. 4, p. 512-517, 1998.

»Junior, G. C. F.; **Obtenção e Caracterização de Filmes de PHB e de Blendas de PHB com Borracha Natural.** Ilha Solteira, 2008. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais), Universidade Estadual Paulista, 2008.

»Kanno, W. M.; **Propriedades Mecânicas do Gesso de Alto Desempenho**. São Carlos, 2009. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade de São Paulo, 2009.

»Kawachi, E. Y.; Bertran, C. A.; dos Reis, R. R.; Alves, O. L.; **Biocerâmicas: Tendências e Perspectivas de uma Área Interdisciplinar.** Química Nova, 23(4) 2000.

»Katsuki, H.; Furuta, S.; Microwave- Versus Conventional – Hidrothermal Synthesis of Hydroxyapatite Crystals from Gypsum. Journal Am. Ceramic. Soc.; vol. 82, n°8, p.2257-2259, 1999.

»Kristoffersson, A.; Roncari, E.; Galassi, C. Comparison of Different Binders for Water-Based Tape Casting of Alumina. Journal of the European Ceramic Society. v.18, p.212-331, 1998.

»Kwon, S. H.; Jun, Y. K.; Hong, S. H.; Lee, I. S.; Kim, H. E.; Calcium Phosphate Bioceramics With Various Porosities and Dissolution Rates. Journal of the American Ceramic Society. v.85, n.12, p. 3129-31, 2002.

»Le Huec, J. C.; Schaeverbeke, T.; Clement, D.; Faber, J.; LeRebeller, A. Influence of Porosity on the Mechanical Resistance of Hydroxyapatite Ceramics Under Compressive Stress. Biomaterials, v.16, n.02, p.113-18, 1995.

»Lino, F.J.; Braga, F.J.; Simão, M.S.; Neto, R.J.; Duarte, T.M., PROTOCLICK – Prototipagem Rápida, Editado por Protoclick, INEGI, Porto, Fevereiro 2001.

»Machado, A. R. T.; Martins, P. F. Q.; Fonseca, E. M. B.; Reis, K.C.; Compósitos Biodegradáveis a Base de Polihidroxibutirato-hidroxivalerato (PHB-HV) Reforçados com Resíduos do Beneficiamento do Café. Rev. Matéria, vol. 15, n° 3, p. 400 – 404, 2010.

»Machado, J. L. M.; Benderovics, G.; Santos, L. A.; **Obtenção de Suportes para Engenharia de Tecidos Utilizando-se Cimento de α-Trifosfato de Cálcio (α-TCP).** 17° CBECIMat- Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 15 a 19 de Novembro de 2006.

»Maia, M.; Klein, E. S.; Monje, T. V.; Pagliosa, C.; **Reconstrução da Estrutura Facial por Biomateriais: Revisão de Literatura**, Revista Brasileira de Cirurgia Plástica, vol.25, n°3, p.566-572, 2010.

»Maliska, A.; M.; **Apostila- Microscopia Eletrônica de Varredura.** Laboratório de Materiais- LABMAT, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul-PUCRS.

»Marinho, J. R. D.; Macromoléculas e Polímeros. São Paulo: Manole, 1ºed., 2005.

»Marra, K. G.; Szem, J. W.;Kumta, P. N.;DiMilla, P. A.; Weiss, L. E.; **In vitro analysis of biodegradable polymer blend/hidroxyapatite composites for bone tissue engineering.** J Biomed Mater Res, vol.47, p.324-335, 1999.

»Mesquita, A. C.; Estudo da Polimerização do Acetato de Vinila Utilizando a Radiação Ionizante. São Paulo, 2002. Dissertação (Mestrado em Ciências), Universidade de São Paulo, 2002.

»Meurer, E., Oliveira, M. G., Meurer, M. I., Silva, J. V. L., Santa Barbara, A., Heitz, C., Os Biomodelos de Prototipagem Rápida em Cirurgia e Traumatologia Buco Maxilo Facial, Clovis Marzola. (Org.) Fundamentos em Cirurgia e Traumatologia Buco Maxilo Facial, pp. 995-1022, Porto Alegre, 2003

»Mirtchi, A.; Lemaitre, J.; Munting, E.; Calcium Phosphate Cements: Action of Setting Regulators on the Properties of Tricalcium Phosphate-Monocalcium Phosphate Cements. Biomaterials, v. 10, p. 634-638, 1989.

»Neto, E. A. B.; **Desenvolvimento de Nanobiocompósitos Contendo Nanopartículas de Prata para Aplicações Bactericidas.** São Carlos, 2010. Dissertação (Mestrado em Ciências), Universidade de São Paulo, 2010.

» Nordström, E. G. e Karlsson, K. H.; **Carbonate-doped hydroxyapatite**. Journal Material Scice, vol.1, n°3, p.182-184, 1990.

»Oliveira, M. F.; Maia, I. A.; Noritomi, P. Y.; Nargi, G. C.; Silva, J. V. L.; Ferreira, B. M. P.; Duek, E. A. E.; Construção de Scaffolds para Engenharia Tecidual Utilizando Prototipagem Rápida. Revista Matéria, vol.12, n°2, p.373-382, 2007.

»Oliveira, G. B.; Junior, C. O.; Oliveira, T. M.; **Relatório Fotocolorimetria e Espectrocolorimetria.** Curso Engenharia Ambiental, UNESP, 2010.

»Paula, A.G.; **Proposta de Fabricação de Hidroxiapatita Através do Processo de Eletrodeposição.** Curitiba, 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Católica do Paraná, 2006.

»Pereira, D. S. J; **Cinética de Liberação da Efedrina em Matrizes de Poli(álcool vinilíco)**. Coimbra, 2010. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade de Coimbra, 2010.

»Pinto, C. E. S.; Estudos do Efeito da Pressão e Incorporação de Fibras de Cana-deaçúcar nas Propriedades do PHB. Curitiba, 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Universidade Federal do Paraná, 2007.

»Póvoas, Y. V.; **Tempo em Aberto da Argamassa Colante: Influência dos Aditivos HCE e PVAc.** Boletim Técnico, Escola Politécnica da USP, São Paulo, 1999.

»Quental, A. C.; de Carvalho, F. P.; Tada, E. S.; Felisberti, M. I.; **Blendas de PHB e seus Copolímeros: Miscibilidade e Compatibilidade.** Quím. Nova,vol.33, 2010.

»Ravaglioli, A.; Krajewski, A. **Bioceramics: Materials, Properties, Applications**. Chapman & Hall, Nova Iorque, p. 398, 1992.

»Reddy, C. S. K; Ghai, R.; Rashmi; Kalia, V.C; **Polyhydroxyalkalonates: An overview**. Bioresource Technology, vol. 87, p. 137-146, 2003.

»Resende, C. X.; Estudo Teórico-Experimental de Duas Soluções para Testes de Bioatividade e Revestimento de Metais. Rio de Janeiro, 2007. Dissertação (Mestrado em Ciências), Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.

»Ribeiro, C.; **Processamento e Caracterização de Cerâmicas à Base de Hidroxiapatita e Fosfato-Tricálcico.** São Paulo, 2003. Dissertação (Mestrado em Ciências), Universidade de São Paulo, 2003.

»Rigo, E. C. da S.; Gehrke, S. A.; Carbonari, M.; **Síntese e Caracterização de Hidroxiapatita Obtida pelo Método da Precipitação.** Revista Dental Press Periodontia Implantol., Maringá, vol.1, n°3, p.39-50, 2007.

»Rodenas, L. G.; Palacios, J. M.; Apella, M. C.; Morando, P.J.; Blesa, M. A.; **Surface Properties of Various powdered Hydroxyapatites.** Journal of Colloid and Interface Science., 290, p.145-154, 2005.

»Sadahira, C. M.; "Síntese, Caracterização e Avaliação do Perfil de Liberação *in vitro* de Hidrogéis do Álcool Polivinílico pH Sensitivos Processados por Métodos Físico-Químicos", Belo Horizonte, 2007. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Minas Gerais, 2007.

»Sader, M. S.; Fosfato Tricálcico Substituído por Magnésio e Compósito Magnésio-Carbonato Apatita-Colágeno Aniônico como Potencial Substituto ósseo. Rio de Janeiro, 2010. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

»Santos, R. D.; Estudo Térmico e de Materiais de um Compósito à Base de Gesso e EPS para Construção de Casas Populares. Natal, 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2008.

»Santos, R. B. M; Síntese e Caracterização de Pós Nanoestruturados de Fosfato de Cálcio e Nanocompósitos Hidroxiapatita/Silica-Gel. Dissertação de Mestrado, Universidade do Estado de Santa Catarina, 2009.

»Santos, L. A.; **Desenvolvimento de Cimento de Fosfatos de Cálcio Reforçado por Fibras para Uso na Área Médico-Odontólogica.** Campinas, 2002. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Universidade Estadual de Campinas, 2002.

»Seitz, H., Irsen, S.H., Leukers, B., Rieder, W., Title, C., Mechanical Properties of Porous Ceramic Scaffolds Made by 3D Printing. Proceedings of the 2nd. International Conference on Advanced Research and Rapid Prototyping: Virtual Modeling and Rapid Manufacturing –

Advanced Research in Virtual and Rapid Prototyping, pp. 109-113, Leiria, Portugal, Outubro. 2005.

»Sepúlveda, P.; Pandolfelli, V. C.; Rogero, S. O.; Higa, O. Z.; Bressiani, J. C.; "Hidroxiapatita Porosa Produzida Através do Gelcasting de Espumas Visando Aplicações Biomédicas", Rev. Cerâmica, v. 45, n.296, Nov./Dez. 1999.

»Silva, M. G. S.; **Desenvolvimento de Compósitos à Base de Gesso e Pó de Fibras de Coco.** São Cristovão, 2010. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Sergipe, 2010.

»Silva, L. F.; Gomez, J. G. C.; **Produção Biotecnológica de Poli-Hidroxialcanoatos para a Geração de Polímeros Biodegradáveis no Brasil.** Quím. Nova, vol. 30, n°7, p.1732-1743, 2007.

»Silva, M. F.; **Obtenção, Caracterização e Estudo da Degradação Térmica e Fotoquímica de Blendas de Poli(acetato de vinila) com Lignina de Bagaço de Cana de Açúcar.** Maringá, 2009. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Estadual de Maringá, Paraná, 2009.

»Silveira, R. C. A.; **Desenvolvimento de um Equipamento Mecânico com controle Numérico Computadorizado para Produção de Protótipos em Escala**. Belo Horizonte, 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2007.

»Skoog, D.; A.; Holler, F.; J.; Nieman, T.; A.; **Princípios de Análise Instrumental**. Porto Alegre: Bookman, 5° ed., 2002.

»Soares, J. P.; Estudo Microestrutural do Gesso-Alfa Produzido pelo Processo Hidrotérmico e Calcinação a Seco e sua Influência nas Propriedades Mecânicas Pós Hidratação. Recife, 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal de Pernambuco, 2005.

»Sobrinho, A. C. P. de L.; do Amaral, A. J. R.; Dantas, J. O. C.; Gipsita. DNPM/PE, 2008.

»Sobrinho, A. C. P. de L.; do Amaral, A. J. R.; Dantas, J. O. C.; Gipsita. DNPM/PE, 2004.

»Thangamani, N.; Chinnakali, K.; Gnanam, C.; **The Effect of Powder Processing on Densification, Microstructure and Mechanical Properties of Hydroxyapatite**. Ceramics Internationa., vol.28, n.4, p.355-362, 2002.

»Tas, A. C.; Synthesis of Biomimetic Ca-hidroxyapatite Powders at 37°C in Synthetic Body Fluids. Biomaterials, vol.21, n°2000, p.1429-1438, 1999.